



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO**  
**CAMPUS DIADEMA**



**GABRIEL FERREIRA RIBEIRO**

**ISABELA PINHEIRO LEME**

**Modelagem matemática do processo de oxidação química na  
remediação de solo tropical contaminado por tolueno**

**DIADEMA**

**2020**

GABRIEL FERREIRA RIBEIRO

ISABELA PINHEIRO LEME

Modelagem matemática do processo de oxidação química na  
remediação de solo tropical contaminado por tolueno

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como exigência parcial  
para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química, ao Instituto de  
Ciências Ambientais, Químicas e  
Farmacêuticas da Universidade  
Federal de São Paulo – Campus  
Diadema.

Orientador: Juliana Gardenalli de  
Freitas

DIADEMA

2020

**Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)**

Leme, Isabela Pinheiro

Modelagem matemática do processo de oxidação química na  
remediação de solo tropical contaminado por tolueno / Isabela  
Pinheiro Leme, Gabriel Ferreira Ribeiro. -- Diadema, 2020.  
71 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia  
Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus  
Diadema, 2020.

Orientadora: Juliana Gardenalli de Freitas

1. Solos tropicais. 2. Remediação. 3. LNAPL. 4. Oxidação  
química. 5. Águas subterrâneas. I. Ferreira Ribeiro, Gabriel. II. Título.

GABRIEL FERREIRA RIBEIRO

ISABELA PINHEIRO LEME

Modelagem matemática do processo de oxidação química na  
remediação de solo tropical contaminado por tolueno

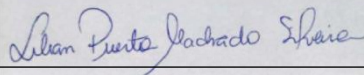
Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como exigência parcial  
para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química, ao Instituto de  
Ciências Ambientais, Químicas e  
Farmacêuticas da Universidade  
Federal de São Paulo – Campus  
Diadema.

Aprovado em: 15/10/2020

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Juliana Gardenalli de Freitas



Ms. Lilian Puerta Machado Silveira



Dr. Rogério Tadeu de Souza

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos as nossas famílias e amigos pelo apoio incondicional em toda a trajetória até o final da graduação.

Agradecemos à orientadora Dra Juliana Gardenalli de Freitas por todo esforço, competência e paciência ao longo de todo esse trabalho. Por ter nos aceito como alunos e nos proporcionado momentos de aprendizado com qualidade e tranquilidade. Aos alunos envolvidos nesse projeto, carinhosamente chamados de turma da caixa, por terem desenvolvido essa pesquisa com grande empenho.

Agradecemos ao John W. Molson, PhD da Universidade Laval Québec, Canadá por todo suporte na construção dos arquivos de entrada do software de modelagem. À FAPESP pelo financiamento no projeto (Ref: Processo 2011/12158-2), tornando essa pesquisa viável.

Agradecemos à Universidade Federal de São Paulo e seu corpo docente, que desempenha com excelência o papel de uma Universidade pública mesmo em momentos de enorme desvalorização da educação, do meio ambiente e das relações humanas, forma mais que excelentes profissionais, desenvolve cidadãos com consciência social e pensamento crítico, cientes da importância da inclusão e da diversidade em todos os setores da sociedade.

## RESUMO

A utilização da técnica de *Oxidação Química In Situ (ISCO)* para remediação de áreas contaminadas vem ganhando cada vez mais importância, contudo a obtenção de dados para a otimização do emprego desta técnica pode ser muito trabalhosa em estudos experimentais. Uma forma de auxiliar os estudos de bancada é por meio simulações computacionais. Este trabalho teve por objetivo entender o funcionamento da ISCO em solos tropicais contaminados pelo LNAPL utilizando o persulfato como oxidante, por meio de um modelo matemático numérico (BIONAPL/3D) a partir de estudos realizados em bancada. Nestes estudos experimentais Latossolo Vermelho foi compactado buscando manter as características próximas do natural encontradas na área de coleta, após isso foi simulado derramamento do LNAPL (tolueno + heptano) e posteriormente realizada a injeção do oxidante. Obteve-se uma boa aproximação para simulação da interação do oxidante com o solo na ausência do contaminante. Com relação as características do meio, o modelo mostra-se pouco responsivo à algumas características do solo como densidade aparente e dispersividade transversal horizontal e vertical. Por outro lado, o modelo mostra-se muito responsivo à condutividade hidráulica e dispersividade longitudinal. Estimou-se pelo modelo simulado um valor um pouco superior de dispersividade longitudinal, isso pode ocorrer pois a dispersividade é um parâmetro diretamente ligado ao grau de heterogeneidade e anisotropia do solo, assim o fato do modelo considerar um solo perfeitamente homogêneo pode influenciar nesse resultado. Com relação aos parâmetros de interação do persulfato com o solo, as plumas que mais se adequavam ao modelo experimental indicavam uma alta interação com o solo por meio dos coeficientes de decaimento e retardamento. Em relação ao contaminante, como o modelo não considera a migração em fase livre, optou-se por posicionar e dimensionar a área fonte de LNAPL no local onde foi verificada a ocorrência de concentrações acima da solubilidade efetiva de contaminante, posterior a infiltração. A pluma de contaminante do modelo simulado apresenta um formato uniforme, diferente do experimental, ocorrendo provavelmente devido à homogeneidade do solo na simulação. Quanto aos parâmetros que exercem grande influência no contaminante, o modelo apresentou alta sensibilidade em relação ao coeficiente de distribuição. Para a reação de degradação do tolueno, não foi possível atingir uma boa calibração, porém, acredita-se que melhores aproximações pudessem ser estimadas com um maior número de simulações. O modelo possui um potencial para aplicações práticas, para otimizar o processo da ISCO, no entanto é fundamental a determinação das propriedades do campo.

Palavra-chave: Solos tropicais, Remediação, LNAPL, Oxidação química, Águas subterrâneas.

## **ABSTRACT**

The use of the In Situ Chemical Oxidation (ISCO) technique for the remediation of contaminated areas is gaining more and more importance, however, obtaining data for the use of this technique can be very laborious in experimental studies. One way to assist bench studies is through computer simulations, this work aimed to understand the functioning of ISCO in tropical soils contaminated by LNAPL using persulfate as an oxidizer, through a numerical mathematical model (BIONAPL/3D) based on bench studies. In these experimental studies Red Latosol was compacted in order to keep the characteristics close to the natural ones found in the collection area, after which LNAPL (toluene + heptane) spillage was simulated and the oxidant injection was subsequently performed. A good approximation was obtained when simulating the interaction of the oxidant with the soil in the absence of the contaminant. Regarding the characteristics of the environment, the model shows little responsiveness to some characteristics of the soil and environment such as apparent density, horizontal and vertical dispersiveness, which is consistent with reality. On the other hand, the model is very responsive to hydraulic conductivity and longitudinal dispersivity. A slightly higher value of longitudinal dispersivity was estimated by the simulated model compared to the experimental model, this may occur because the dispersivity is a parameter directly linked to the degree of heterogeneity and anisotropy of the soil, thus the fact that the model considers a perfectly homogeneous soil can influence that outcome. Regarding the parameters of interaction of persulfate with the soil, the plumes that best suited the experimental model indicated a high interaction with the soil through the decay and retardation coefficients, showing good sensitivity of the model in relation to the decay and delay parameters. Regarding the contaminant, it was observed that the model does not consider migration in the free phase, so it was decided to position and dimension the LNAPL source area in the place where the occurrence of concentrations above the effective contaminant solubility was verified, after infiltration. In addition, it is also noted that the contaminant plume of the simulated model has a uniform shape, probably occurring due to the homogeneity of the soil. As for the parameters that exert a great influence on the contaminant, the model presented a good approximation in relation to the distribution coefficient. For the degradation reaction, the Monod parameters were estimated taking into account the concentration of the LNAPL, but values that better represented the simulated to the experimental model were not reached, it is believed that better approximations could be estimated with a greater number of simulations. The model has a potential for practical applications, to optimize the ISCO process, however it is essential to determine the properties of the soil.

Keyword: Tropical soils, LNAPL remediation, Chemical oxidation, Groundwater.

## Lista de Figuras

Figura 1 – Latossolo Vermelho .....	11
Figura 2 - Ciclo hidrológico da água. (Valores em $10^{20}$ g $H_2O$ para os reservatórios e $10^{20}$ g $H_2O$ /ano para transferência de massa (Pt: Precipitação no continente, R: Escoamento superficial para os oceanos, E: Evaporação, G: Escoamento da água subterrânea para os oceanos). .....	12
Figura 3 - Representação das zonas saturadas e não saturadas no solo .....	13
Figura 4 - Experimento realizado por Henry Darcy para analisar o fluxo de água através da areia. ....	13
Figura 5 – Dispersão mecânica transversal e longitudinal vistos microscopicamente .....	17
Figura 6 - Ilustração esquemática de difusão.....	18
Figura 7 - Principais isotermas de adsorção.....	21
Figura 8 - Isoterma Linear .....	22
Figura 9 - Localização dos poços de injeção para remediação da área contaminada .....	27
Figura 10 – Fórmula estrutural do Persulfato .....	28
Figura 11 - Fórmula estrutural do tolueno .....	34
Figura 12 - Arranjo experimental 1.....	35
Figura 13 – Arranjo experimental 2.....	35
Figura 14 – Arranjo experimental completo.....	36
Figura 15 - Fotos do primeiro e segundo testes.....	37
Figura 16 - Fluxograma dos testes realizados .....	39
Figura 17 – Plumas de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 1 para $t = 2$ dias.....	43
Figura 18 – Concentrações do cloreto observadas versus simuladas no modelo numérico.....	44
Figura 19 – Concentração do persulfato observadas versus simuladas no modelo numérico .....	44
Figura 20 – Plumas de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 3 para $t = 2$ dias.....	45
Figura 21 – Plumas de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 8 para $t = 2$ dias.....	46
Figura 22 – Plumas de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 12 para $t = 2$ dias.....	48
Figura 23 – Concentrações do cloreto observadas versus simuladas no modelo numérico .....	49
Figura 24 – Concentrações do persulfato observadas versus simuladas no modelo numérico.....	49
Figura 25 – Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 1 do Teste II para $t = 2$ dias e $t = 6$ dias .....	51
Figura 26 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 2 do Teste II para $t = 2$ dias e $t = 6$ dias .....	52
Figura 27 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 3 do Teste II para $t = 2$ dias e $t = 6$ dias .....	53
Figura 28 - Plumas de tolueno experimentais e resultantes da Simulação 6 do Teste II para $t = 9$ dias e $t = 12$ dias .....	54
Figura 29 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 6 do Teste II para $t = 9$ dias e $t = 12$ dias .....	54
Figura 30 - Pluma de tolueno experimental e resultante da Simulação 11 do Teste II para $t = 6$ dias.....	55



<i>Figura 31 - Plumas de tolueno experimentais e resultantes da Simulação 11 do Teste II para <math>t = 9</math> dias e <math>t = 12</math> dias .....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 32 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 6 do Teste II para <math>t = 9</math> dias e <math>t = 12</math> dias .....</i>	<i>56</i>

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Minerais frequentemente encontrados em solos tropicais .....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2 - Valores típicos da Condutividade Hidráulica em Solos Saturados .....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3 - Granulometria LV.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 5 – Caracterização Latossolo Vermelho.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 6 - Propriedades do tolueno e do heptano.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 6 – Dados de entrada do modelo numérico para simulação inicial.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 8 – Parâmetros calibrados pela simulação do Teste I.....</i>	<i>50</i>

## **Lista de abreviaturas e siglas**

CTA – Capacidade de Troca Iônica

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

DNAPL – Dense non-aqueous phase liquid (Fase líquido não aquosa densa)

EV – Esferas de Vidro

ISCO – In Situ Chemical Oxidation (Oxidação Química in situ)

Koc – Coeficiente de partição do carbono orgânico

Kd – Coeficiente de distribuição

LNAPL – Light non-aqueous phase liquid (Fase líquida não aquosa leve)

LV – Latossolo Vermelho

PCZ – Ponto de Carga Zero

R – Retardamento

2D - Bidimensional

## Sumário

1.	Introdução .....	6
2.	Objetivos .....	8
3.	Revisão Bibliográfica .....	9
3.1.	Solos .....	9
3.2.	Fluxo de água subterrânea .....	12
3.3.	Transporte e Comportamento de contaminantes .....	15
3.3.1.	Transferência de Massa .....	15
3.3.2.	Advecção .....	16
3.3.3.	Dispersão Mecânica .....	16
3.3.4.	Difusão .....	18
3.3.5.	Combinação da Advecção e Dispersão .....	19
3.3.6.	Adsorção.....	20
3.3.6.1.	Isotermas de Adsorção.....	21
3.3.6.2.	Sorção de compostos no solo.....	23
3.4.	Remediação de áreas contaminadas .....	26
3.4.1.	Oxidação Química In Situ (ISCO).....	26
3.4.2.	Persulfato .....	28
4.	Material e métodos.....	32
4.1.	Material.....	32
4.1.1.	Solo.....	32
4.1.2.	Oxidante .....	33
4.1.3.	Contaminante.....	33
4.1.4.	Traçador .....	34
4.1.5.	Modelo Experimental.....	35
4.2.	Métodos .....	36
4.2.1.	Montagem do Modelo Físico 2D.....	36
4.2.2.	Ensaio em Modelo Físico 2D.....	37
4.2.3.	Modelagem numérica .....	38
4.2.3.1.	Simulação dos testes de oxidação em solo sem contaminante.....	39
4.2.3.2.	Simulação dos testes de oxidação em solo com contaminante.....	40
5.	Resultados e discussão.....	41
6.	Conclusão .....	57
7.	Referências bibliográficas .....	59

## 1. Introdução

A importância das águas subterrâneas tem se tornado pauta em diversos países, visto que a água é de fundamental importância para a manutenção do planeta (MMA, 2007). Toda água presente abaixo da superfície terrestre é caracterizada como água subterrânea, preenchendo falhas e fraturas das rochas compactas, vazios intergranulares e poros das rochas sedimentares e aquíferos granulares. Ao utilizar esse termo é importante entender o sentido mais amplo da água subterrânea (FREEZE; CHERRY, 1979). Essas águas cumprem uma parte do ciclo hidrológico, pois constituem uma parcela da água precipitada, além de ser responsável por manter a umidade do solo e o fluxo de rios, tornando viável diversas práticas humanas, como agricultura.

Em função da crescente demanda por recursos hídricos, as águas subterrâneas estão sob superexploração. Este uso excessivo pode provocar a redução da quantidade de água que abastece os rios, a seca de nascentes e o esgotamento dos reservatórios, entre outros impactos negativos. Além disso, a qualidade da água também está ameaçada pelas atividades antrópicas, como a destinação incorreta de efluentes domésticos e industriais, vazamentos em postos de gasolina, lixões, e a aplicação de agrotóxicos em excesso. Tudo isso coloca em risco a disponibilidade de água doce (MMA, 2007).

No estado de São Paulo aproximadamente 80% dos municípios utilizam esse tipo de recurso, total ou parcialmente, para abastecimento, correspondendo a aproximadamente 5,5 milhões de pessoas (CETESB, 2019). Neste contexto, a poluição desta fonte de água se mostra um grave problema. Segundo relatório divulgado anualmente pela CETESB, em dezembro de 2019 no Estado de São Paulo, havia um total de 6.285 áreas no cadastro de áreas contaminadas, sendo que somente 28% já haviam sido reabilitadas para uso, ou seja, ainda que não tenha sido totalmente eliminada a massa de contaminantes, tem restabelecido o nível de risco aceitável à saúde humana, ao meio ambiente e a outros bens a proteger (CETESB, 2019).

Das áreas ainda classificadas como contaminadas, é possível verificar que um dos principais responsáveis pelas contaminações são os postos de gasolina. Os combustíveis automotivos aparecem em 4.593 áreas, seguido pelos solventes aromáticos que aparecem em 4.176 (CETESB, 2018). Esses contaminantes são formados por hidrocarbonetos que podem existir como uma fase separada e imiscível quando em contato com água e / ou ar, sendo chamados de NAPLs (*non-aqueous phase liquids*). Essas fases líquidas não-aquosas são tipicamente classificadas como leves (LNAPLs) quando têm densidade menor que a da água, ou densa (DNAPLs) quando possuem densidade maior que a da água (NEWELL et al., 1995).

Existem diversas técnicas que podem ser aplicadas para remediação dessas áreas, sendo a oxidação química *in situ* (ISCO) a técnica abordada neste trabalho. A técnica consiste em injetar um oxidante químico no meio contaminado (solo) para que este reaja com o contaminante convertendo em compostos inertes. No Estado de São Paulo, a oxidação química *in situ* foi utilizada em 338 áreas que estão em processo de remediação (CETESB, 2018). Para aplicação da oxidação química, em geral são utilizados os oxidantes peróxido de hidrogênio, ozônio, permanganato e persulfato.

Apesar da ISCO ser uma técnica muito difundida e amplamente aplicada, a sua aplicação apresenta algumas dificuldades; por exemplo, X' em solos de baixa permeabilidade e com heterogeneidade a distribuição do oxidante se torna mais desafiadora (ITRC, 2005). O consumo do oxidante por outros materiais, como pela matéria orgânica natural do solo ou minerais com compostos na forma reduzida, também é uma das limitações da técnica. Outros dois aspectos que dificultam sua aplicação são o possível aumento na mobilidade do contaminante e a possível perda de permeabilidade do meio poroso (SIEGRIST et al., 2011).

Considerando essas dificuldades para aplicação, e que a ISCO é uma técnica bastante utilizada, faz-se de extrema importância entender esses processos. Nesse contexto, o presente trabalho busca simular com um modelo numérico o comportamento de soluções oxidantes em um solo tropical típico brasileiro contaminado por LNAPL. Baseado em ensaios laboratoriais prévios, buscou-se validar o modelo matemático propiciando um maior entendimento dos processos envolvidos na remediação de LNAPLs por oxidação química, e gerando uma ferramenta para otimização da oxidação química *in situ* em diversas condições.

## 2. Objetivos

### *Objetivo geral*

O presente trabalho tem como objetivo geral entender o funcionamento da oxidação química *in situ* por persulfato na remediação de um solo tipicamente tropical contaminado por LNAPL por meio de um modelo matemático numérico.

### *Objetivos específicos*

- Avaliar a capacidade do modelo numérico de simular o transporte do oxidante persulfato em um solo tropical
- Quantificar a interação do oxidante com o solo
- Quantificar os parâmetros de transporte e constantes de reação do oxidante e contaminante

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1. Solos**

Solo é caracterizado como o material solto que cobre a superfície da terra, formado por diversos materiais minerais e orgânicos, nos estados sólido, líquido e gasoso. Suas principais funções são de sustentar o crescimento das plantas, a reciclagem de nutrientes, habitat de inúmeros organismos e determinar o destino da água na superfície (MOREIRA, 2013).

O solo tem como limite superior a atmosfera e seu limite inferior o início da rocha (MOREIRA, 2013). Este limite pode ser de difícil determinação visto que a interface entre eles é gradual. No Brasil, onde prevalecem condições de clima tropical úmido, o limite inferior comumente ultrapassa profundidades maiores que 200 cm (EMBRAPA, 2006). Sua composição não é uniforme, mas quando observado em um corte transversal no sentido do limite superior para o inferior, é visível que o solo se organiza em camadas, e estas são denominadas horizontes (MOREIRA, 2013).

Em solos de regiões tropicais com clima mais úmido os minerais mais encontrados são os hidróxidos e filossilicatos (Tabela 1). A formação dos hidróxidos e óxidos em geral ocorrem pela hidrólise total, pela eliminação total da sílica e dos cátions principais, sendo no geral formados em ambientes com pluviosidade boa (BERTOLO, 2012).



Tabela 1 - Minerais frequentemente encontrados em solos tropicais

Classes de Minerais	Mineral Primário	
Hidróxidos	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Gibbsita
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido Férrico
	$\text{FeO}(\text{OH})$	Goethita
	$\text{FeO}(\text{OH})$	Lepidocrocita
Óxidos	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
	$\text{MnO}_2$	Pyrolusita
	$\text{SiO}_2$	Quartzo
Carbonatos	$\text{CaCO}_3$	Calcita
	$\text{FeCO}_3$	Siderita
	$\text{MnCO}_3$	Rhodocrosita
Sulfatos	$\text{BaSO}_4$	Barita
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypsum
Sulfitos	$\text{FeS}$	Mackinwita
	$\text{FeS}_2$	Pirita/Marcasita
Filossilicatos	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$	Caulinita
	$\text{K}_{1,5}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{10}$	Illita

Fonte: (BERTOLO, 2012)

Além dos minerais citados acima, outra importante característica do solo é a presença de íons, como os cátions Ca, Mg e K e o ânion fosfato. Também destaca-se a presença de compostos orgânicos formados por ácidos húmicos e fúlvicos e ácidos orgânicos de baixa massa molecular (SANTOS et al., 2018). A decomposição de matéria orgânica como plantas bem como a lavagem de resíduos vegetais são as principais fontes dos ácidos orgânicos no solo (SANTOS et al., 2006).

O solo brasileiro é classificado em 13 diferentes tipos, sendo que sua maior parte é constituído pelo Latossolo (31,6%), seguido por Argissolo (26,9%) e Neossolo (13,2%). O Latossolo (Figura 1) é definido como um solo altamente desenvolvido, ou seja, apresenta um avançado estágio de intemperização, sendo constituído por material mineral e apresentando um horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte (EMBRAPA, 2006). Devido as suas características de ser em geral permeável e poroso, possuir uma boa drenagem e profundidade, fazem com que esse solo seja muito utilizado para práticas agrícolas (UFPR, 2019) .

### 3.1.1. Características do Latossolo Vermelho (LV)

O Latossolo Vermelho (LV) é uma subclassificação do Latossolo. Ele está presente principalmente na região sudeste e centro-oeste do país e possui como principal característica a cor avermelhada, causada pela presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Figura 1). Os minerais que os constituem são formados a partir da remoção principalmente de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^+$  e da sílica. Conforme a concentração dos óxidos de ferro e de alumínio aumentam, o solo passa a ter as características mais argilosas (DE SOUSA et al., 2005).

Figura 1 – Latossolo Vermelho

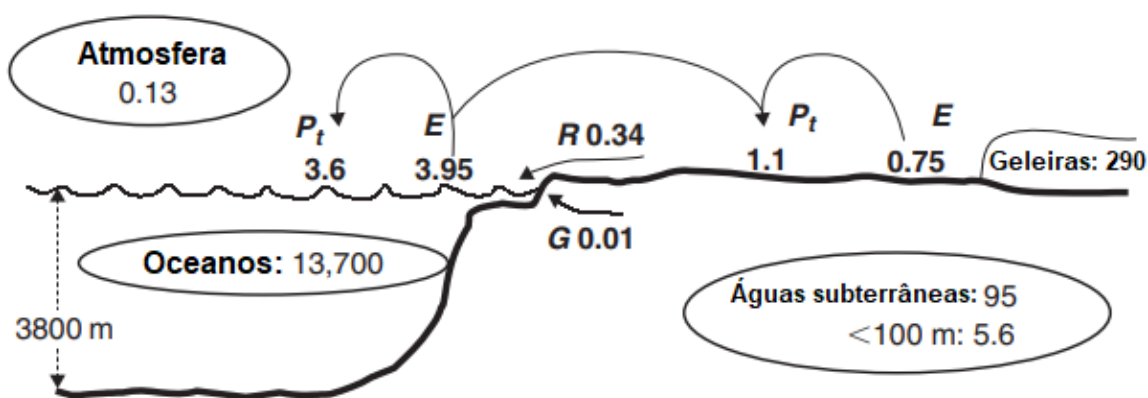


Fonte: (EMBRAPA, 2019)

### 3.2. Fluxo de água subterrânea

A água circula pelos diferentes compartimentos ambientais, sendo que uma representação do ciclo da água é mostrada na Figura 2. Nela é possível ver a quantidade de água armazenada nos reservatórios: atmosfera, oceanos, solos e geleiras; e também observa-se a transferência de massa que ocorre entre esses reservatórios (APPELO et al., 2005). Desse total, 97,5% está em mares e oceanos, sendo água salgada, 1,9% está retida em geleiras e apenas 0,6% é de água doce utilizável, sendo que 98% desse volume é água subterrânea, presente em aquíferos (CETESB, 2019).

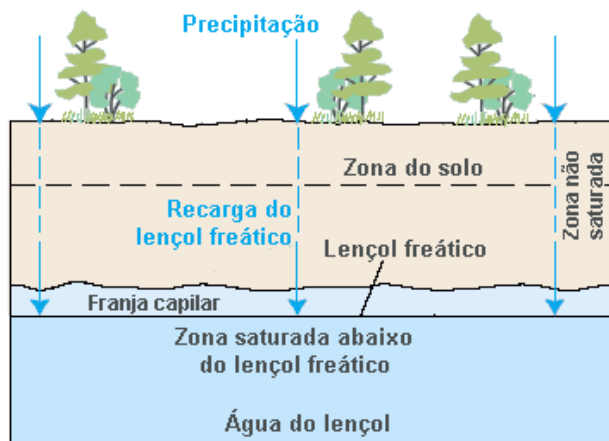
Figura 2 - Ciclo hidrológico da água. (Valores em  $10^{20}$  g  $H_2O$  para os reservatórios e  $10^{20}$  g  $H_2O$ /ano para transferência de massa (Pt: Precipitação no continente, R: Escoamento superficial para os oceanos, E: Evaporação, G: Escoamento da água subterrânea para os oceanos)).



Fonte: Modificado de Apello et al. (2005)

Grande parte da água subterrânea é originada por água da chuva, que se infiltra pelos poros através da ação da gravidade (APPELO et al, 2005). Freeze e Cheery. (1979) definem a água subterrânea como a água que existe sob o lençol freático em solos saturados, sendo o lençol freático a fronteira entre a camada saturada e a camada não saturada, definida por pressão efetiva nula (ou pressão igual a atmosférica). A zona não-saturada portanto, ocorre acima do lençol e seus poros encontram-se preenchidos por água e por ar, enquanto a zona saturada tem seus poros preenchidos apenas com água (FREEZE; CHERRY, 1979). Na Figura 3 encontra-se uma representação dessas camadas.

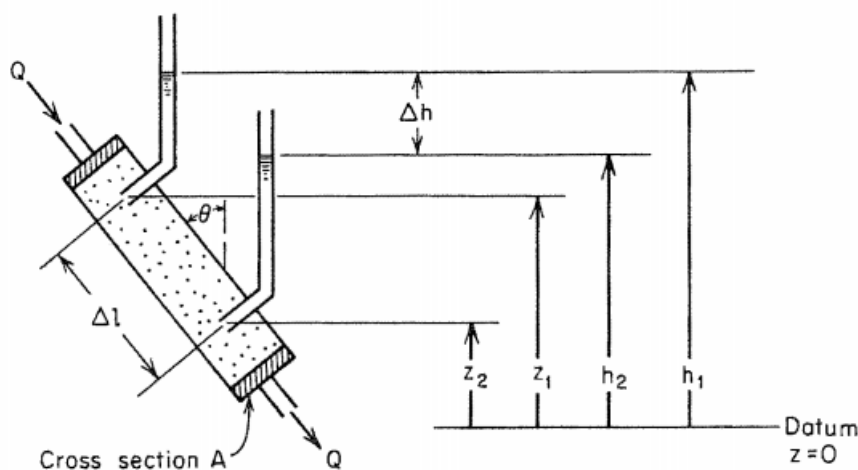
Figura 3 - Representação das zonas saturadas e não saturadas no solo



Fonte: Modificado de USGS (2019)

O fluxo de água na zona saturada é descrito por uma lei empírica, nomeada Lei de Darcy. A Lei de Darcy foi estabelecida a partir do experimento representado na Figura 4, onde se vê um cilindro circular, preenchido com areia e com tubos para entrada e saída. O experimento também contava com um par de manômetros (FREEZE; CHERRY, 1979).

Figura 4 - Experimento realizado por Henry Darcy para analisar o fluxo de água através da areia.



Fonte: (FREEZE; CHERRY, 1979)

Ao saturar o cilindro com água e estabelecer um fluxo tal que a entrada seja igual a saída, o fluxo de água (ou velocidade de Darcy,  $q$ ) pode ser descrito pela equação (1). Essa equação mostra que o fluxo de água é diretamente proporcional a diferença de carga hidráulica ( $dh = h_1 - h_2$ ) e inversamente proporcional à distância ( $dl$ ) (FREEZE; CHERRY, 1979). O termo  $dh/dl$  é o gradiente hidráulico e poder ser reescrito pela letra  $i$ .

$$q = -K \frac{dh}{dl} = -Ki \quad (1)$$

A condutividade hidráulica ( $K$ ) é uma propriedade do solo, no entanto ela também é dependente do fluido que está escoando nesse meio. Associado a condutividade hidráulica também define-se a permeabilidade intrínseca ( $k$ ); essa constante é função apenas do solo e tem dimensões  $L^2$ . A equação (2) mostra como a condutividade hidráulica e a permeabilidade estão relacionadas (FREEZE; CHERRY, 1979). Na Tabela 2 observa-se as faixas de  $K$  para diferentes meios, considerando água como o fluido (SOBHAN, 2014). O Latossolo Vermelho possui uma condutividade hidráulica de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$   $\text{cm s}^{-1}$  de acordo com testes realizados por Oliveira (2015).

$$K = \frac{k \rho g}{\mu} \quad (2)$$

Onde:

$k$  = permeabilidade intrínseca ( $\text{cm}^2$ );

$\rho$  = densidade do fluido ( $\text{g cm}^{-3}$ );

$g$  = aceleração da gravidade ( $\text{cm s}^{-2}$ )

$\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido ( $\text{kg cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

Tabela 2 - Valores típicos da Condutividade Hidráulica em Solos Saturados

Tipo de solo	$K$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )
<b>Cascalho</b>	$10^2 - 1$
<b>Areia grossa</b>	$1 - 10^{-2}$
<b>Areia fina</b>	$10^{-2} - 10^{-3}$
<b>Argila sedimentada</b>	$10^{-3} - 10^{-5}$
<b>Argila</b>	$< 10^{-6}$

Fonte: (DAS; SOBHAN, 2014)

Muitos fatores interferem na condutividade hidráulica em meios porosos. Em solos granulares, a característica dos sólidos que o compõe, além do tipo de fluido e da temperatura do solo são grandes influenciadores. Além disso, a entrada de compostos orgânicos não miscíveis (NAPL's) ou ar, podem reduzir gradualmente a condutividade hidráulica em regiões afetadas (VASCONCELOS, 2008).

Ao dividir a vazão  $Q$ , pela seção transversal  $A$ , encontra-se uma velocidade de escoamento, no entanto essa velocidade não representa a real velocidade que ocorre no solo, visto que o fluxo passa apenas na área ocupada por vazios. Para identificar a real velocidade do sistema é preciso dividir a equação (1) pela porosidade efetiva  $\phi_{eff}$ , assim encontramos  $\bar{v}$ , conhecido como velocidade linear média, indicado na equação (3) (FREEZE; CHERRY,

1979).

$$\bar{v} = -K \frac{i}{\phi_{eff}} \quad (3)$$

### 3.3. Transporte e Comportamento de contaminantes

O transporte de contaminantes no solo pode ser definido como o movimento de determinado composto químico por um ou mais horizontes do solo. Essa movimentação pode ser influenciada por características físicas e químicas do solo, como porosidade e temperatura e pelas propriedades dos fluidos presentes no meio. Quando contaminantes estão dissolvidos na água subterrânea se movimentando no solo, eles são denominados como plumas. (THOMÉ et al., 2005)

#### 3.3.1. Transferência de Massa

A transferência de massa em um sistema ocorre quando ao sofrer estímulos esse apresenta mudanças em suas características, seja devido a diferença de concentração, pressão, ou outras propriedades. Quando duas espécies estão em contato, a transferência de massa pode ocorrer em velocidades mais altas ou mais baixas, devido a um gradiente de concentração (PALACIO, 1998).

O movimento desta matéria, enquanto associada à diferença de concentração, se dá devido a uma força motriz, sendo esse movimento descrito pela equação (4) (CREMASCO, 1998). A resistência pode estar associada a interação soluto - meio, ou ainda a interação soluto-meio juntamente com alguma ação externa.

$$(\text{Movimento da matéria}) = \frac{1}{(\text{Resistência ao transporte})} (\text{Força Motriz}) \quad (4)$$

A nível microscópico, o transporte se dá devido ao movimento aleatório das moléculas. Quando a força motriz para que ocorra esse transporte é o gradiente de concentração, esse fenômeno é chamado de difusão. A convecção ocorre quando o movimento de matéria é decorrente do movimento do meio, não dependendo apenas da espécie química em si. A convecção será tratada em duas frentes: Advecção e Dispersão Hidrodinâmica.

### 3.3.2. Advecção

Advecção é um dos processos físicos mais importantes para mover solutos, como oxidantes ou os contaminantes, no solo. A advecção se refere à movimentação do agente com o deslocamento da massa do fluido, de um local para outro. Por meio de advecção, solutos não reativos são transportados de um ponto a outro com velocidade similar à velocidade média da água (FREEZE; CHERRY, 1979). Como descrito pela Lei de Darcy, o fluxo de água, e consequentemente o transporte advectivo, dependem da condutividade hidráulica do meio.

A equação (5) descreve a mudança da concentração da espécie  $k$  no tempo, como resultado do transporte advectivo. Essa equação é aplicável para transportes em fase única em sistemas multicomponentes, sistemas integrados pelas fases gasosa, líquida e sólida (SIEGRIST et al., 2011).

$$\emptyset \frac{\partial C^k}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_i} (\emptyset \bar{v}_i C^k) \quad (5)$$

Onde:  $\emptyset$  é a porosidade do meio;  $(\partial C^k)/\partial t$  é a variação da concentração da espécie  $k$  no tempo ( $\text{g cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ );  $\bar{v}_i$  a velocidade média de fluxo advectivo na direção  $i$  ( $\text{cm s}^{-1}$ );  $x_i$  é a distância na direção  $i$ .

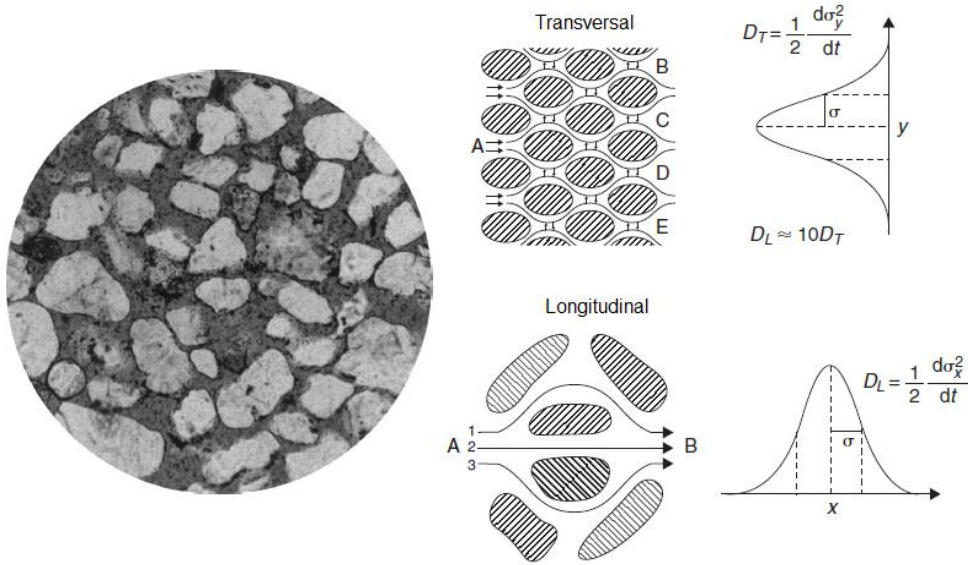
### 3.3.3. Dispersão Mecânica

A dispersão mecânica resulta em mistura física em subsuperfície, devido a variações de velocidade e interação do fluido com os poros do meio, como pode ser visto na

Figura 5. Ela pode ocorrer de duas formas, sendo transversal ou longitudinal. Vale ressaltar que a dispersão mecânica ocorre, pois, as moléculas de água apresentam velocidades distintas, que na média resultam na velocidade média de fluxo. Assim, as moléculas do poluente dissolvido também irão se mover com velocidades distintas, resultando em dispersão (ARÊAS, 2006). A dispersão mecânica é muito mais comum de ocorrer na mesma direção do fluxo de água subterrânea (longitudinalmente) do que em direções transversais (APPELO et al, 2005 e SIEGRIST et al., 2011). Ainda na

Figura 5 observa-se a natureza estatística da dispersão nos vários caminhos que a molécula pode seguir.

Figura 5 – Dispersão mecânica transversal e longitudinal vistos microscopicamente



Fonte: (SIEGRIST et al., 2011)

Dentre os meios possíveis de quantificar a dispersão mecânica, pode-se citar a medida através do coeficiente de dispersão mecânica ( $D_m$ ), que é um dos parâmetros de maior importância na descrição de escoamentos multicomponente. Esse coeficiente representa a mistura em meios porosos, que pode ser relacionada com outras propriedades físicas do meio. Desta forma medidas caracterizadas em campo ou em laboratório podem ser usadas na caracterização de outros escoamentos (VARGAS, 2015). Quando observamos a dispersão mecânica longitudinal, tem-se o coeficiente de dispersão longitudinal ( $D_L$ ), e quando falamos de dispersão mecânica transversal, tem-se o coeficiente de dispersão transversal ( $D_T$ ) (MONCADA, 2004).

Como a dispersão é vastamente dependente da velocidade subsuperficial do fluido, qualquer propriedade que altere o gradiente hidráulico, permeabilidade ou porosidade são importantes (SIEGRIST et al., 2011). O coeficiente de dispersão mecânica se relaciona diretamente com a velocidade pelo parâmetro dispersividade ( $\alpha$ ), que é uma propriedade do meio e da escala sendo considerada (equação (6)):

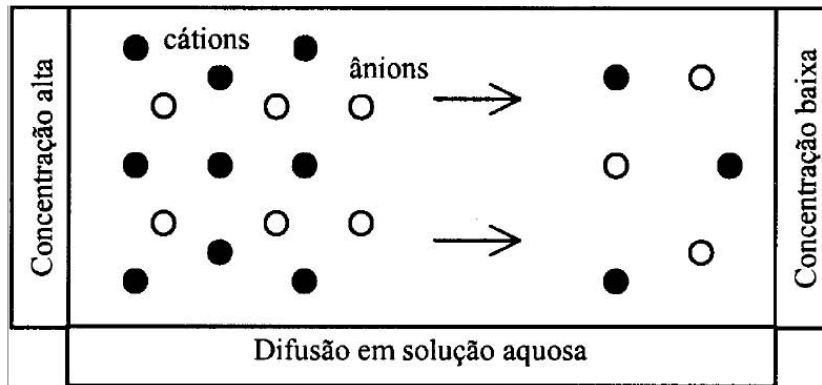
$$D_m = \alpha \bar{v}_i \quad (6)$$



### 3.3.4. Difusão

Difusão em soluções ocorre pelo movimento das moléculas por influência iônica ou da atividade cinética no sentido do gradiente de concentração do soluto (FREEZE et al, 1979). Esse fenômeno está ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Ilustração esquemática de difusão



Fonte: (ROWE, 1994)

Diferentes solutos difundem de maneiras diferentes em um meio poroso. Isso acontece pois existe uma combinação entre o maior caminho a ser percorrido devido aos poros, e o choque das moléculas com as paredes dos canais (ARÊAS, 2006). O coeficiente de difusão efetivo  $D_e$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) de um soluto aquoso em um meio poroso pode ser estimado por meio do coeficiente de difusão molecular mássico em uma solução  $D_m$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) e o efeito da porosidade efetiva ( $\phi_{eff}$ ), equação (7) (SIEGRIST et al., 2011).

$$D_e = D_m \phi_{eff}^{\frac{4}{3}} \quad (7)$$

Considerando o efeito reduzido da porosidade para sistemas multicomponentes, o efeito do conteúdo de água ( $\theta_w$ ) pode ser considerado, visto na equação (8).

$$D_e = D_m \frac{\theta_w^{\frac{10}{3}}}{\phi_{eff}^2} \quad (8)$$

### 3.3.5. Combinação da Advecção e Dispersão

A dispersão mecânica e a difusão resultam numa tendência do soluto se espalhar ao redor do centro de massa, atingindo regiões não esperadas de acordo com a tendência do fluxo de água subterrânea. Este fenômeno é chamado de dispersão hidrodinâmica, ou somente dispersão. Assim, ele ocorre devido à mistura durante a advecção do fluido (dispersão mecânica) e por causa da difusão do soluto (FREEZE; CHERRY, 1979). Portanto, o coeficiente de dispersão é a soma das parcelas da difusão e dispersão mecânica (Equação (9)).

$$D = D_e + D_m \quad (9)$$

Com exceção dos sistema em que a velocidade da água no solo é muito baixa, a contribuição do coeficiente de dispersão mecânica é maior que a contribuição da difusão (ABRIOLA, 1989). Assim, a difusão é um processo de dispersão com importância apenas em baixas velocidades de fluxo de água subterrânea.

A combinação do transporte advectivo com a dispersão é representada por meio da equação (10). Essa reação mostra a variação da concentração da espécie  $k$ ,  $C^k$ , no tempo (em  $\text{g cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ), resultado do transporte dispersivo (1), do transporte advectivo (2), outras fontes e/ou drenos (3) e reação química (4). Assim como a equação para transporte advectivo, essa equação é aplicável para transportes em fase única de múltiplas espécies.

$$\phi \frac{\partial C^k}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi D_{ij} \frac{\partial C^k}{\partial x_j} \right)}_{(1)} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} (\phi \bar{v}_i C^k)}_{(2)} - \underbrace{q_s C_s^k}_{(3)} + \underbrace{\sum R_n}_{(4)} \quad (10)$$

Onde:  $D_{ij}$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );  $q_s$  é a vazão volumétrica da fonte ou dreno por unidade de volume ( $\text{s}^{-1}$ );  $C_s^k$  é a concentração da espécie  $k$  na fonte ( $\text{g m}^{-3}$ ); e  $R_n$  o termo de reação química ( $\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) (SIEGRIST et al., 2011).

### 3.3.6. Adsorção

Adsorção é um fenômeno que ocorre quando componentes de uma mistura líquida ou gasosa se transferem para a superfície de um sólido. A fase sólida que recebe os componentes se chama adsorvente, enquanto as partículas que se desprendem da fase líquida se chamam adsorbatos. Quando o processo ocorre de maneira inversa, ou seja, quando os adsorbatos se desprendem do adsorvente e vão para a mistura líquida ou gasosa, o fenômeno é chamado de dessorção (LETTERMAN, 1999).

Essa terminologia deveria ser utilizada somente para descrever quando ocorre o movimento de solutos formando complexos nos sítios das superfícies sólidas. Porém, ela vem sendo utilizada para definir quando ocorre remoção de substâncias dissolvidas de uma solução, independente do mecanismo (VINHAL-FREITAS et al., 2010).

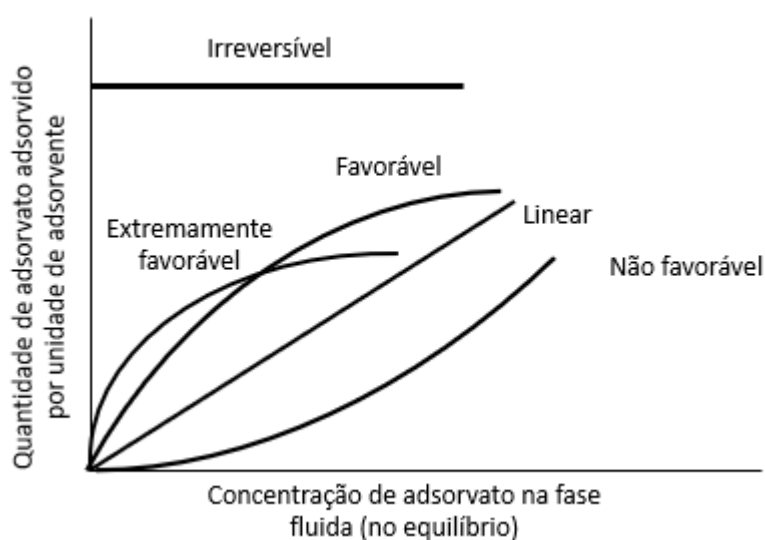
As forças envolvidas podem ser tanto químicas (adsorção química), quanto físicas (adsorção física). A capacidade de adsorção pode variar com a natureza do material, assim, um soluto pode ser adsorvido seletivamente em uma mistura (Instituto de Química USP, 2011). Dentre os fatores que afetam a adsorção, tem-se a superfície específica ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ), porosidade, distribuição dos poros e temperatura.

A cinética de adsorção descreve o quão rápido um soluto pode ser removido do meio solvente, e depende das características químicas e físicas do adsorbato, e também depende de maneira muito forte da interação entre os sítios disponíveis na parte interna do adsorvente (VINHAL-FREITAS et al., 2010). Desta maneira, argilas são excelentes meios para adsorção, pois podem ter suas características modificadas, como o aumento de poros e consequentemente de sítios ativos, além de poderem ser carregadas eletricamente de modo a aumentar a retenção de substâncias de forma iônica, se tornando assim um meio muito propício para que ocorra esse fenômeno (PATRICIO, 2013).

### 3.3.6.1. Isotermas de Adsorção

A capacidade de adsorção de um adsorvente no estado de equilíbrio é descrita por meio das isotermas de adsorção. McCabe. (1998) definem uma isoterma de adsorção como a relação da concentração do adsorbato na solução e na superfície das partículas sólidas. A Figura 7 ilustra as principais isotermas de adsorção.

Figura 7 - Principais isotermas de adsorção



Fonte: Modificado de McCabe et al. (1998)

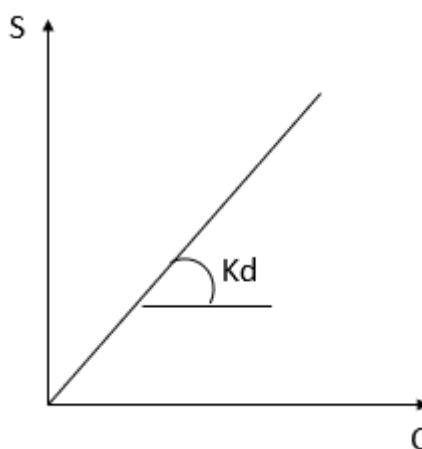
As isotermas podem ser classificadas como “Favorável” ou “Extremamente favorável”, quando existe uma baixa concentração do adsorvato no fluido e alta concentração na fase sólida (FIGUEIREDO, 2014). O limite de uma dessas isotermas é representada pela adsorção irreversível, neste caso o adsorvato e adsorvente possuem uma interação muito forte. As isotermas “Não favoráveis” ocorrem com menos frequência, elas representam a situação em que a concentração de adsorvato no adsorvente não aumenta significativamente com o aumento da concentração do adsorvato na solução (FIGUEIREDO, 2014).

As isotermas lineares ocorrem quando a concentração de adsorvato na adsorvente aumenta linearmente com a concentração da solução. Este caso é aplicado com frequência pela facilidade na descrição matemática (FIGUEIREDO, 2014). Nesse caso, define-se o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), que pode ser definido como uma medida da afinidade do contaminante com o sólido (VARGAS, 2015). Nessas isotermas, podemos observar o  $K_d$  como sendo a inclinação da reta que relaciona a quantidade de soluto adsorvido por unidade

de massa adsorvente sólido (S) pela concentração de soluto remanescente na solução (C) (Figura 8), expresso pela equação 15 (VINHAL-FREITAS et al., 2010). Assim, um  $K_d$  alto significa que o soluto tem maior afinidade ao solo.

$$K_d = \frac{S}{C} \quad (11)$$

Figura 8 - Isoterma Linear



Fonte: Modificado de McCabe et al. (1998)

Outras isotermas propostas para descrever a relação da capacidade de adsorção pela concentração do adsorvato no equilíbrio são as equações de Langmuir e de Freundlich. Langmuir propôs um modelo que parte de alguns pressupostos, como a adsorção ocorrendo em uma única camada, cada sítio comportando apenas uma molécula adsorvida e um número definido de sítios. Ela pode ser representada pela equação (12) (MOREIRA et al., 2013):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{\max}$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_L$  = constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

As formas lineares do modelo de Langmuir são reescritas para encontrar os valores de  $K_L$  e  $q_{\max}$ , como por exemplo na equação (13):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (13)$$

A construção do gráfico  $1/q$  por  $1/C_e$  irá produzir uma linha reta com interceptação  $1/q_{max}$  e inclinação  $1/(K_L q_{max})$ . Tendo esses valores de interceptação e inclinação a constante de interação adsorvato/adsorvente e a capacidade máxima de adsorção podem ser facilmente calculados. (ITODO et al, 2011).

No modelo de Freundlich a medida que a superfície do sólido se torna coberta, a energia de adsorção decresce logaritmicamente, diferindo do modelo de Langmuir uma vez que isso implica que essa mudança na energia se dá pela heterogeneidade da superfície (ALLEONI et al, 1998). O modelo de Freundlich não define que a cobertura da superfície do sólido deve se aproximar de um valor constante correspondente à uma monocamada como proposto por Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014). A equação da isoterma de Freundlich pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

Linearizada por meio de logaritmo:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

Em que:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$n$  = constante relacionada a heterogeneidade da superfície

$K_F$  = constante de capacidade de adsorção de Freundlich

### 3.3.6.2. Sorção de compostos no solo

O termo sorção refere-se à ação de absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente. Quando esse processo ocorre, substâncias ou compostos presentes em gases ou líquidos incorporam em um material em estado sólido e aderem à sua superfície. O conhecimento dos

mecanismos de sorção de íons no solo é importante pois são os principais responsáveis do desequilíbrio no solo e também pela retenção de contaminantes no mesmo (DOS SANTOS et al., 2006). Quando falamos de sorção e solo, podemos entender como uma reação que ocorre naturalmente, sendo uma interação entre a fase sólida do solo e os compostos em solução, com intensidade variável devido a diferentes energias nos componentes envolvidos. (PINTO, 2012)

Conhecer o comportamento da sorção de compostos inorgânicos e orgânicos no solo é fundamental para entender e remediar áreas contaminadas em aquíferos. Caso as interações químicas dos compostos orgânicos com solos e seus minerais sejam fortes, isso pode induzir em lentas taxas de liberação desses agentes, tornando assim a recuperação por vias naturais muito lentas ou até impossíveis de ocorrer. (LUTHY et al., 1997). A sorção um dos processos de maior importância na maioria dos processos químicos e físicos em camadas superficiais de solo, além de ter influência direta em qual estado físico o composto orgânico estará no solo. A afinidade do soluto com a superfície irá influenciar nas concentrações e no tempo de residência. (STUMM et al., 1995)

A presença de matéria orgânica relaciona-se a absorção pois essa se comporta como um sorvente, e a adsorção ocorre com espécies locais orgânicas ou minerais (PAYNE et al., 2008). Esses fenômenos estão diretamente relacionados à composição do solo, como quais minerais e íons estão presentes e com a fração de carbono orgânico (foc), além de quão hidrofóbico são os contaminantes. A partição do contaminante entre a solução e o solo é usualmente mensurada por meio do  $K_d$ , que pode ser estimado a partir do  $K_{oc}$  (coeficientes de partição). (HYPOLITO, 2011)

No solo, a sorção por troca-iônica é muito relevante para íons, enquanto a absorção é a mais relevante para o persulfato. A estequiometria de mecanismos de sorção e dessorção induzem a troca iônica de minerais e ácidos orgânicos no solo. (SPOSITO, 2008).

A troca entre íons é determinada pela capacidade de troca aniônica (CTA), capacidade de troca catiônica (CTC) e ponto de carga zero (PCZ), (HYPOLITO, 2011). O PCZ é o pH no qual sua carga é zero, se o pH do solo for menor que o PCZ ele terá predomínio de cargas positivas, se o pH for maior que o PCV o solo terá predomínio de cargas positivas.

### **3.3.6.3. Retardamento**

A transferência do contaminante na solução para a fase sólida do solo durante o fluxo promove uma redução da velocidade de contaminação ( $\bar{v}_c$ ) frente a velocidade média do

fluido. Esse fenômeno é quantificado pelo fator de retardamento (R) que pode ser definido por meio da equação (16):

$$R = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_c} \quad (16)$$

O fator de retardamento em função da sorção pode ser estimado por meio da equação (18): (PAYNE et al, 2008):

$$R = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \simeq 1 + \frac{\rho}{n} K_{oc} f_{oc} \quad (17)$$

Em que:

R = fator de retardamento

$\rho$  = densidade aparente do solo ( $\text{kg m}^{-3}$ )

n = porosidade total

$K_{oc}$  = Coeficiente de partição do carbono orgânico ( $\text{L kg}_{\text{org}}$ )

$f_{oc}$  = fração de carbono orgânico ( $\text{kg}_{\text{org}} \text{kg}_{\text{solo}}^{-1}$ )

Dessa forma, podemos reescrever a equação combinada de transporte advectivo e dispersão (equação (10) considerando o fator de retardamento como visto na equação (18) (SIEGRIST et al, 2011):

$$R \theta \frac{\partial C^k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \theta D_{ij} \frac{\partial C^k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\theta \bar{v}_i C^k) - q_s C_s^k + \sum R_n \quad (18)$$



### 3.4. Remediação de áreas contaminadas

As técnicas de remediação de áreas contaminadas se baseiam em princípios químicos (como a oxidação química *in situ*), biológicos (biorremediação) e físicos (extração de vapores do solo, por exemplo) ou uma combinação deles. Independente da técnica utilizada, é de vital importância saber as condições físicas, químicas e biológicas do local, além da concentração do contaminante e processos de atenuação natural do composto alvo. De forma generalista, a biorremediação é uma técnica mais sensível às condições químicas e físicas do solo, enquanto o tratamento físico apresenta custos maiores e, dependendo do volume de solo, torna-se inviável (ALMEIDA et al., 2010).

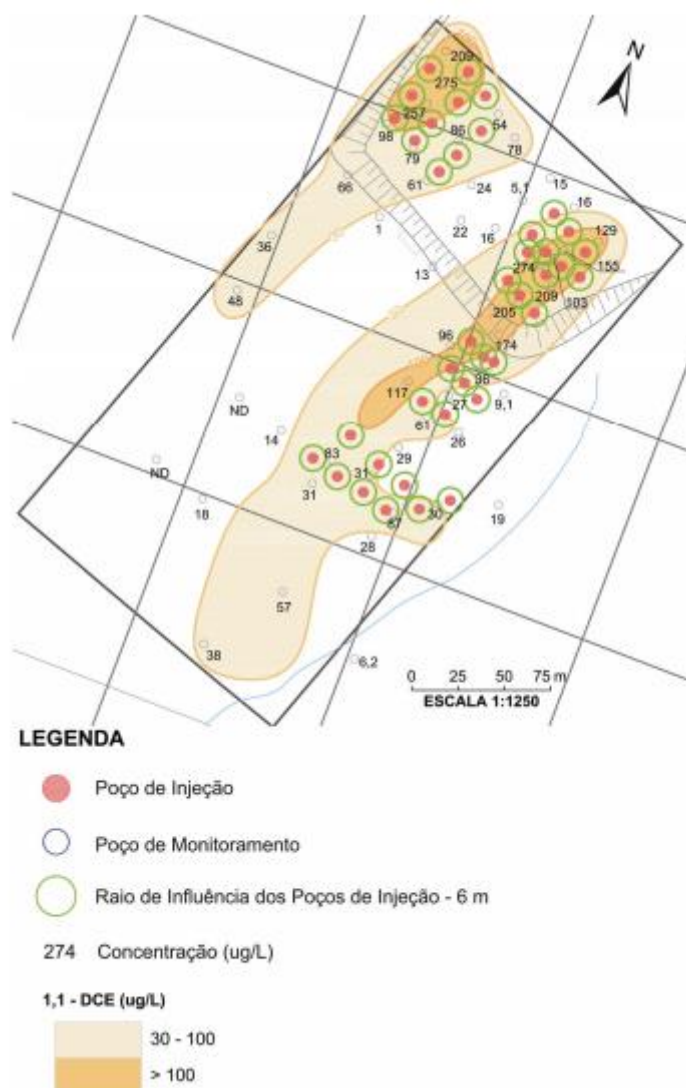
Um dos métodos com grande potencial de aplicação é a oxidação química *in situ* (ISCO: *In Situ Chemical Oxidation*), pois pode ser mais economicamente viável e com pequena interferência no ecossistema, paisagem ou hidrologia (FUNGARO et al., 2004). Os principais objetivos dessa técnica são a degradação dos contaminantes presentes no meio, ou aumentar a fixação e impedir que o contaminante se espalhe.

#### 3.4.1. Oxidação Química In Situ (ISCO)

A injeção de produtos químicos no solo, com o intuito de degradar agentes específicos e contaminantes através de reações de oxidação é denominado Oxidação Química *In Situ*. Esse processo é aplicado com mais frequência em locais com altas concentrações de contaminantes (ITRC, 2005). Geralmente o objetivo é degradar rapidamente o contaminante com a injeção direta na região com maior concentração de contaminante. (ALMEIDA et al., 2010).

Para aplicação dessa técnica poços são feitas perfurações e instalados poços para a injeção dos oxidantes a serem utilizados no tratamento. Por exemplo, a Figura 9 mostra um mapa do tratamento de um aquífero contaminado por compostos organoclorados (principalmente 1,1 – dicloroetano) feito por Cunha et al. (2012). Nela podemos observar a identificação das plumas de contaminação e a distribuição dos poços de injeção.

Figura 9 - Localização dos poços de injeção para remediação da área contaminada



Fonte: (CUNHA et al., 2012)

Os oxidantes químicos mais utilizados na ISCO são o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ozônio ( $O_3$ ), persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ), persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$ ) e permanganato de sódio ( $NaMnO_4$ ), pois liberam espécies químicas com elevado teor oxidantes quando dissolvidos em água. Alguns fatores devem ser considerados na escolha do oxidante a ser utilizado, dentre eles a estabilidade do oxidante em subsuperfície e a reatividade com o composto de interesse (WATTS et al, 2006).

Para ocorrer a remediação, a degradação do contaminante pode ocorrer por transferência de elétrons direta entre o oxidante e o contaminante, ou pela formação de radicais livres por várias reações intermediárias que, em geral, seguem uma cinética de segunda ordem (SIEGRIST et al, 2011). Algumas condições podem ser necessárias para ativar a geração de radicais livres, como pH, temperatura e salinidade que varia de acordo

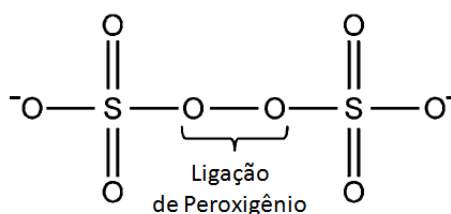
com os vários oxidantes possíveis de serem utilizados (SIEGRIST et al., 2011). Por exemplo, o peróxido de hidrogênio e o persulfato podem ser ativados por íons metálicos (geralmente ferro) ou temperatura, gerando radicais livres (FERNANDES, 2015).

Entre os processos que causam a propagação do oxidante químico no meio conforme ele se move em subsuperfície está a dispersão, podendo fazer com que a propagação ocorra de maneira mais rápida do que se estivesse sujeita apenas à advecção (FERNANDES, 2015). A dispersão também acarreta na mistura entre o agente oxidante e o contaminante. Se a velocidade de injeção do fluido for alta, seja natural ou forçada, ou se o meio não for homogêneo, então o processo de dispersão é ainda mais relevante (SIEGRIST et al, 2011).

### 3.4.2. Persulfato

O persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) (Figura 10) é um oxidante que começou a ser utilizado de forma mais significativa para remediação de áreas contaminadas a partir de 2000, e apresenta capacidade de degradar uma grande variedade de compostos. Apesar de possuir menor reatividade que outros oxidantes como o peróxido de hidrogênio, o persulfato se destaca por possuir uma maior estabilidade, se tornando uma escolha viável para o tratamento de solos (WATTS et al., 2006).

Figura 10 – Fórmula estrutural do Persulfato



Fonte: (SIEGRIST et al, 2011)

O persulfato pode reagir por meio de oxidação direta (transferência de elétrons), ou formando radicais livres. Os radicais livres do persulfato podem degradar uma vasta gama de contaminantes orgânicos. A oxidação direta pode ser vista na equação (19), e a oxidação formando radicais livres pode ser vista na equação (20) (SIEGRIST et al., 2011):





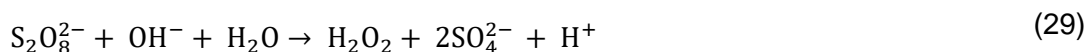
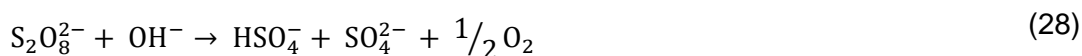
A ativação para a formação de radicais livres pode ser realizada por diferentes métodos, como por meio de metais de transição, como o ferro (equação (21)) ou calor (equação (22)) (SIEGRIST et al., 2011):



Dessa forma a degradação do persulfato pode ser acelerada por meio de alguns minerais óxidos encontrados naturalmente no solo, como a magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Por outro lado, o ferro ligado a superfície desse mineral pode consumir o radical sulfato, como visto na equação (23).

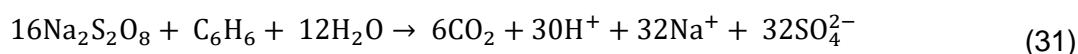
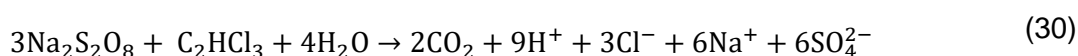


O pH também interfere nas reações do persulfato em solução, conforme indicado para solução neutra na Equação (24), solução ácida diluída (pH 3-7) na equação (25) e (26), solução extremamente ácida na equação (27) e solução alcalina (pH >13) na equação (28) e equação (29) (ITRC, 2005).



Em meios alcalinos o decaimento do persulfato é acelerado, como observado na Equação (28) e (29), mas é uma das formas de ativação desse oxidante, gerando uma maior produção de radicais livres. Dessa forma o maior decaimento reduz a persistência do persulfato no meio mas induz em maior reatividade, podendo ser benéfico para a degradação de contaminantes, como o tolueno. (SILVEIRA, 2016)

A equação (30) a seguir mostra a oxidação direta do contaminante Tricloroetano (TCE) pelo persulfato de sódio. Já a oxidação do benzeno por persulfato gerando como produto água e dióxido de carbono é exemplificada na equação (31) (LIANG et al., 2011).



Assim, são necessários 3 mols de persulfato de sódio para degradar 1 mol de TCE; já para o benzeno são necessários 16 mols do persulfato. A correta mensuração da quantidade de oxidante a ser aplicada é de fundamental importância e precisa considerar as reações com componentes naturais do solo além dos contaminantes. Um dos métodos de se obter esse valor é pela demanda de oxidante no solo (SOD) ou demanda natural de oxidante (NOD), muito utilizado quando o oxidante é o permanganato. A NOD é um parâmetro que indica a quantidade de oxidante consumido por unidade de massa do solo, e pode indicar uma restrição e se tornar um impeditivo para o uso da ISCO em determinados aquíferos que tenham uma demanda elevada de oxidante para o tratamento (CUNHA et al., 2012).

Para o persulfato, o seu decaimento no solo segue uma reação de pseudo-primeira ordem (OLIVEIRA et al., 2016). A equação (32) apresentada por Liu et al. (2014) descreve o decaimento do persulfato no solo:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = -K_{obs}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = -K_{norm}(C_s)[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (32)$$

Em que:

$K_{obs}$ : constante de pseudo primeira ordem  $\text{s}^{-1}$

$K_{norm}$ : constante normalizada ( $\text{L m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$C_s$ : superfície específica dos sólidos em suspensão ( $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$ )

Em experimento sobre degradação de componentes que constituem a gasolina, Liang

et al.(2011) observou um crescimento constante na taxa de degradação do tolueno com o aumento da concentração de persulfato. Liang et al. (2008) observou em outro experimento um aumento na eficiência da degradação do tolueno utilizando o  $\text{Fe}^{2+}$  em uma proporção de 2:1 para formação dos radicais livres do persulfato, em degradação com proporção molar de 20:1 de persulfato/tolueno e também com proporção molar 100:1 de persulfato/tolueno. Ao degradar 59 compostos orgânicos voláteis, Huang et al. (2005) obteve um tempo de meia vida do tolueno de 3,3 a 5,2 dias ao ser degradado por persulfato. Crimi et al. (2007) avaliou a oxidação em um ambiente simulando água subterrânea durante um período de 3 semanas, e observou uma redução de compostos orgânicos (incluindo tolueno) de 54% a 92% utilizando uma proporção de 20:1 de persulfato/compostos orgânicos, pH=11 e temperatura ambiente.

## 4. Material e métodos

Para entender e determinar os parâmetros de transporte do oxidante, sua interação com o meio e quantificar a capacidade de degradação do tolueno, um modelo numérico (BIONAPL/3D) foi aplicado para simular experimentos laboratoriais realizados previamente (AGOSTINHO, 2017 e SILVEIRA, 2016). Inicialmente foi simulado o transporte do oxidante (persulfato de potássio) em Latossolo Vermelho (LV) na zona saturada para definição dos parâmetros de transporte e da interação do oxidante com o solo. Posteriormente, foi feita a simulação do sistema completo, o LV contaminado com tolueno com a injeção de persulfato também em zona saturada.

### 4.1. Material

#### 4.1.1. Solo

O Latossolo Vermelho (LV) foi selecionado para o estudo por ser um solo tipicamente tropical com grande representatividade geográfica no Brasil. O material foi coletado num perfil de solo na Rodovia Luiz de Queiroz, km 155 (Datum SAD 69: 22°43'31,7"S - 47°35'9,1" W), Piracicaba, São Paulo, no Horizonte Bw. A condutividade hidráulica do LV é de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup> de acordo com testes realizados por Oliveira (2015), valor considerado relativamente elevado por Freeze et al. (1979) para um solo com predominância de argila (Tabela 3) (SILVA, 2014). Isso acontece devido à forte agregação das partículas em agregados de tamanho na faixa de areia. O estudo também avaliou a densidade de partículas, densidade aparente e porosidade. O alto teor de argila somado ao elevado índice de agregação dos grãos faz com que o LV apresente valores elevados de porosidade (OLIVEIRA, 2015).

Tabela 3 - Granulometria LV

Areia %	Silte %	Argila %	Erro%	Densidade aparente (kg m <sup>-3</sup> )	Densidade partículas (kg m <sup>-3</sup> )	Porosidade Total (%)
21,4	6,5	67,5	4,6	1080	2810	61,68

Fonte: (SILVA, 2014)

O LV é um solo ácido, com baixas concentrações de cátions básicos como potássio, cálcio e magnésio, e alta concentração de alumínio e ferro. A baixa concentrações desses

cátions é devido ao processo de remoção por lixiviação e substituição desses cátions por troca catiônica (OLIVEIRA, 2015). A alta concentração de ferro no Latossolo Vermelho, pode proporcionar a formação de radicais livres, favorecendo assim a oxidação do persulfato. As propriedades químicas do Latossolo Vermelho podem ser vistas na Tabela 4:

Tabela 4 – Caracterização Latossolo Vermelho

pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	K <sup>+</sup> (mmolc kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mmolc kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mmolc kg <sup>-1</sup> )	Al <sup>3+</sup> (mmolc kg <sup>-1</sup> )	CO (g kg <sup>-1</sup> )	Ferro (g kg <sup>-1</sup> )
4,9	4,2	0,2	6,0	1,0	21,0	15,8	0,093

Fonte: (OLIVEIRA, 2015)

#### 4.1.2. Oxidante

O oxidante escolhido foi o persulfato de potássio. Para essa escolha foram analisados a estabilidade do oxidante em superfície, o comportamento quando este entra em contato com o solo e a reatividade com o contaminante. O persulfato possui elevado potencial de redução e atende a uma gama de compostos orgânicos em testes realizados por Sra et al. (2010) mostrou-se ser um oxidante persistente.

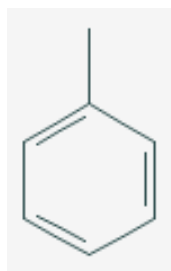
Pode-se encontrar o persulfato em 3 tipos de sais: persulfato de sódio, potássio e amônio. Por gerar amônia, o persulfato de amônio não é interessante de ser utilizado em aplicações ambientais (SIEGRIST et al., 2011). Entre os dois restantes o persulfato de potássio foi escolhido por possuir uma densidade menor que o persulfato de sódio, o que é desejado pois facilita a chegada do oxidante ao contaminante LNAPL. Outro ponto a se considerar é o fato do sódio poder promover a desestabilização dos minerais presentes no solo, algo que geralmente não é visto no potássio. (SILVEIRA, 2016).

#### 4.1.3. Contaminante

Os contaminantes escolhidos para o estudo foram o tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (Figura 11 - Fórmula estrutural do tolueno) e o heptano (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), buscando simular a composição de uma gasolina. O tolueno foi selecionado para representar a classe dos hidrocarbonetos aromáticos, sendo encontrado na gasolina com concentração de 2%, aproximadamente. As propriedades dos dois compostos podem ser observadas na Tabela 5.



Figura 11 - Fórmula estrutural do tolueno



Fonte: (PUBCHEM, 2020)

Tabela 5 - Propriedades do tolueno e do heptano

Parâmetro	Tolueno	Heptano
<b>Massa Molar (kg kmol<sup>-1</sup>)</b>	92,1	100,2
<b>Densidade (kg m<sup>-3</sup> a 20°C)</b>	870	683
<b>Solubilidade (kg m<sup>-3</sup> a 25°C)</b>	0,525	0,0034
<b>Pressão de Vapor (mmHg a 25°C)</b>	28,4	46
<b>Constante de Henry (atm.m<sup>-3</sup> mol)</b>	6600	2090
<b>Tensão Superficial (mN m<sup>-1</sup> a 25°C)</b>	27,73	19,66
<b>Viscosidade (cP a 25°C)</b>	0,56	0,40
<b>Koc (m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>)</b>	0,14	
<b>Log Kow</b>	2,73	4,66

Fonte: (PUBCHEM, 2020)

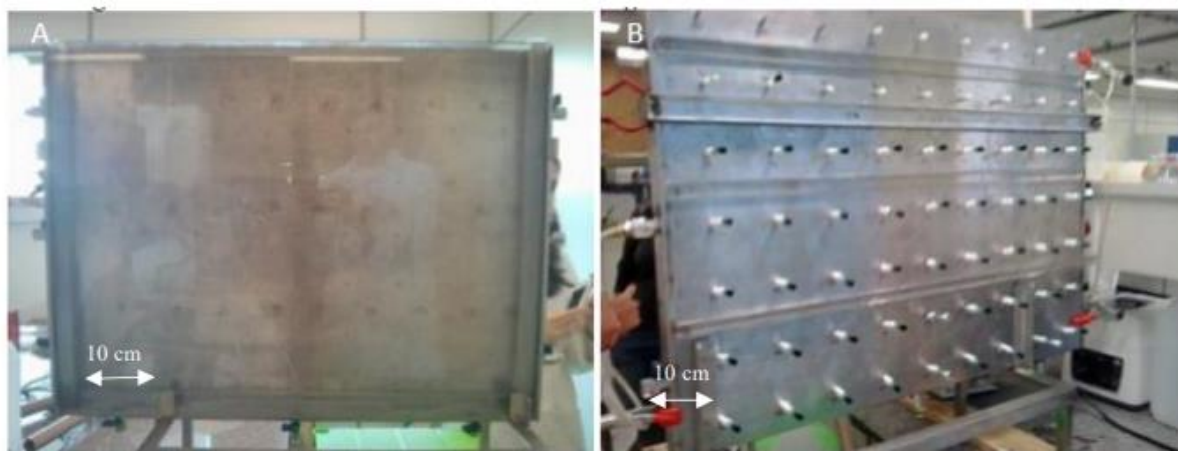
#### 4.1.4. Traçador

Para os experimentos foram utilizados os seguintes marcadores: piranina (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>), Cloreto (Cl<sup>-</sup>) e *Oil Blue* (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). O cloreto foi escolhido como um traçador ideal, pois em testes realizados por Agostinho (2017) ele não reagiu com o persulfato ou com o solo. Assim, ele foi utilizado para rastrear a pluma do oxidante no primeiro teste realizado. A piranina foi utilizada como o traçador visível do persulfato nos testes, ela foi escolhida após testes realizados junto ao corante azul de metileno, e foi selecionada por ser mais fácil de se visualizar no LV, quando iluminada com luz negra (AGOSTINHO, 2017). Como marcador visual do contaminante o escolhido foi o *oil blue* também por ser mais fácil de visualizar no solo quando comparado ao *oil red*.

#### 4.1.5. Modelo Experimental

Para os testes físicos com o oxidante no Latossolo Vermelho sem a presença de tolueno foi utilizado o modulo experimental visto na Figura 12. O módulo consiste em uma caixa 2D com dimensões de 60 cm de altura, 80 cm de largura e 3,5 cm de espessura, com parede frontal de vidro e paredes laterais e traseira de aço com 63 pontos de amostragem.

Figura 12 - Arranjo experimental 1



Fonte: (AGOSTINHO, 2017)

O teste com o oxidante e contaminante no solo foi utilizado um segundo módulo visto na Figura 13, tendo as seguintes dimensões: 60 cm de altura, 80 cm de largura e 4 cm de espessura, com parede frontal de vidro e paredes laterais e traseira de acrílico e 165 pontos de amostragem.

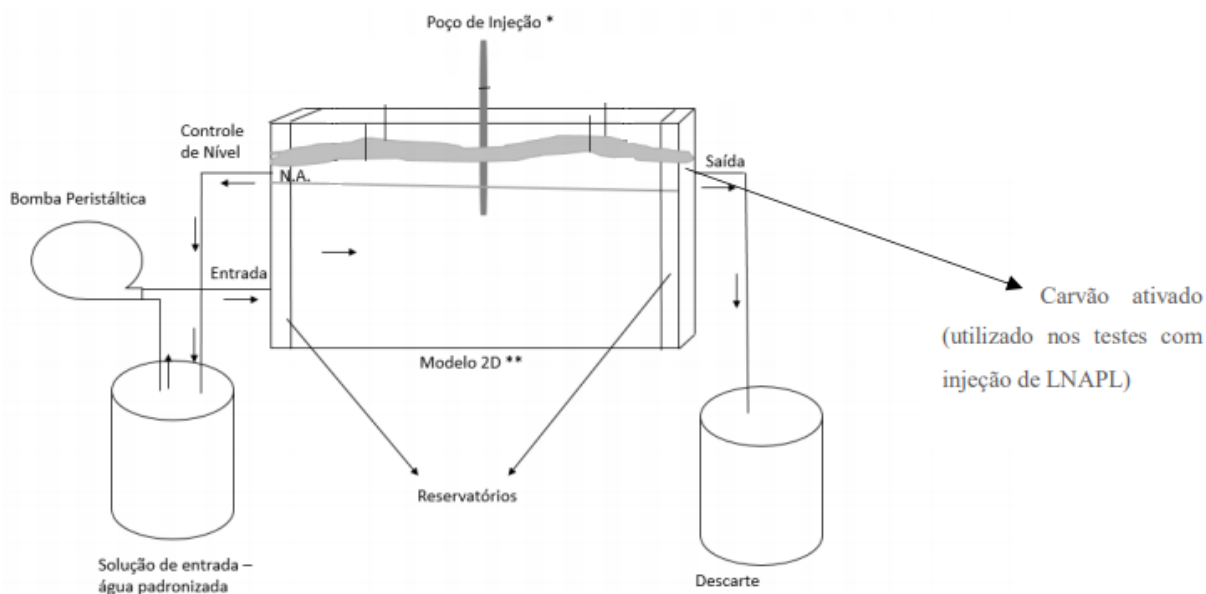
Figura 13 – Arranjo experimental 2



Fonte: (AGOSTINHO, 2017)

A Figura 14 mostra o sistema completo que foi utilizado nos experimentos, que ainda contava com o poço de injeção do oxidante, com dimensões de  $\frac{1}{2}$ " de diâmetro e 70 cm de altura (incluindo a parte externa ao solo) instalado na altura de 30cm, duas bombas peristálticas (uma para a manutenção do fluxo de água e outra para injeção do persulfato), um reservatório que armazenava a água de entrada e outro a água de saída.

Figura 14 – Arranjo experimental completo



Fonte: (SILVEIRA, 2016)

## 4.2. Métodos

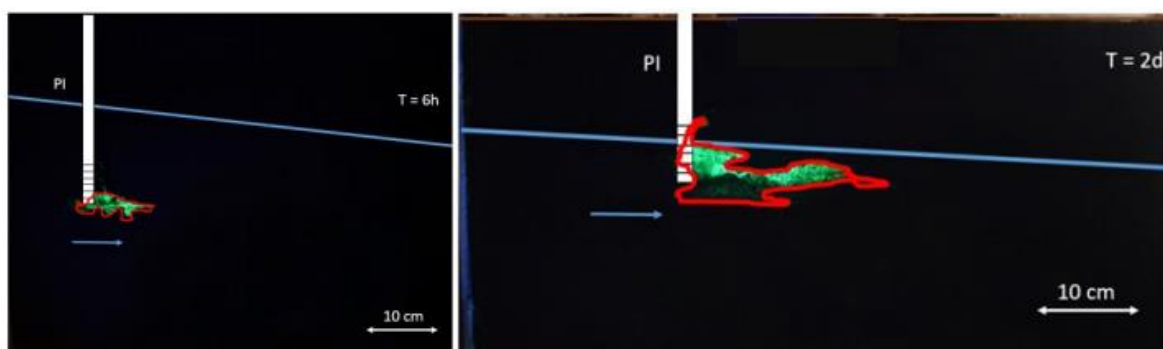
### 4.2.1. Montagem do Modelo Físico 2D

Antes de iniciar os testes era feito toda a montagem do sistema a ser simulado seguindo os passos descritos nessa seção. A primeira etapa era a montagem do solo dentro da caixa (compactação do solo), para que o sistema apresentasse pouca variação da condutividade hidráulica, parâmetro fundamental no transporte de qualquer substância no aquífero, seguia-se sempre o mesmo processo. A caixa foi compactada com a porosidade próxima do natural encontrado na área de coleta (próxima de 61%). Para que a compactação ficasse uniforme, dividiu-se a massa de solo necessária em trechos de 2,5 cm.

Após a compactação, foi feita a saturação da caixa com  $\text{CO}_2$  com o objetivo de substituir todos os gases que estavam presentes entre os poros do solo por este gás, para que na etapa de saturação com a água, todos os poros fossem ocupados por água visto que  $\text{CO}_2$  é solúvel em água. Em seguida, iniciou-se a saturação com água padronizada com uma vazão de aproximadamente  $56 \text{ mL h}^{-1}$  pelas válvulas laterais do modelo, até que todo o solo colocado ficasse saturado.

O nível de água no reservatório foi posicionado junto ao topo do LV no primeiro teste, de tal forma que a maior parte do solo estivesse abaixo do nível d'água e em condições saturadas. No segundo teste o nível da água foi posicionado próximo a base do poço de injeção. A diferença de nível entre os reservatórios de entrada e saída da caixa foi definida 2,5 cm, em ambos os testes, resultando em um gradiente hidráulico de 3%. O gradiente criado resultou na direção do fluxo, indicado pela seta azul, como pode ser visto na Figura 15 em cada um dos testes.

Figura 15 - Fotos do primeiro e segundo testes.



Fonte: (SILVEIRA, 2016)

#### 4.2.2. Ensaio em Modelo Físico 2D

Serão simulados 2 testes realizados no modelo 2D de modo a entender o transporte e comportamento do oxidante e do contaminante, em um ambiente controlado. O primeiro teste foi de oxidação química na zona saturada. Inicialmente foi feita a injeção de piranina e cloreto de potássio com concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  para avaliar como é o transporte do soluto no meio. Após aproximadamente 7 dias, foi feita a injeção do oxidante (persulfato), com uma vazão de  $0,006 \text{ mL s}^{-1}$  e concentração de  $14 \text{ g L}^{-1}$  e acompanhada por um período de 5 a 10 dias.

O segundo teste também foi iniciado com a injeção de piranina. Após a piranina sair do sistema, foi feita a injeção do LNAPL (2% tolueno + 98% heptano). Como o intuito era

simular o vazamento de um tanque, cavou-se uma trincheira com 10 cm de comprimento, 5 cm de altura e 4 cm de espessura, onde foi despejado 120 mL do contaminante. Após a infiltração do contaminante, a trincheira foi fechada com solo.

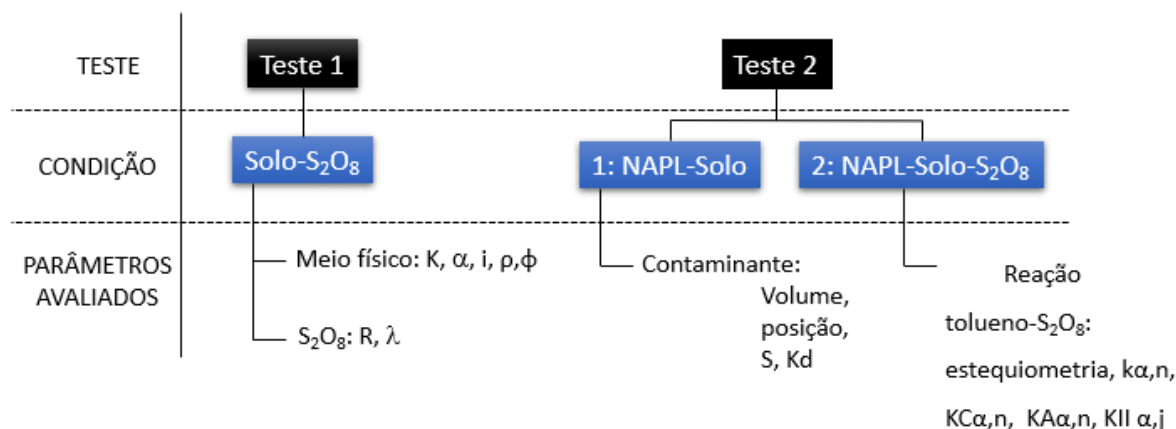
Após 7 dias, foi iniciada a etapa da injeção de oxidante, com uma vazão de 0,006 mL s<sup>-1</sup> e concentração de 14 g L<sup>-1</sup>, com duração de 5 dias. Após a injeção do oxidante, o modelo ainda foi acompanhado por 3 dias, ocorrendo somente a passagem de fluxo da água padronizada. Ao longo dos testes foram coletadas amostras para determinação de pH e condutividade elétrica e análise química de persulfato, cloreto e tolueno. Os pontos de amostragem foram definidos com base na visualização da pluma de piranina na etapa de injeção do traçador e próximos ao local do derramamento de tolueno.

O método de Huang et al. (2002) por espectrofotometria (*Thermo Scientific Genesys 20* e *Thermo Scientific Genesys 10S UV-VI*) foi utilizado para determinação da concentração de persulfato na amostra. O eletrodo de íon seletivo *Thermo Scientific Orion 9617BNWP* foi utilizado para determinação da concentração de cloreto. Para a condutividade elétrica utilizou-se para a medição o equipamento portátil *Horiba Twin Cond B-173* e para o pH o equipamento *Horiba Twin pH waterproof*. O tolueno foi quantificado através de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrofotômetro de massas (*Agilent GC-MS 7890/5975-C*). Todos os métodos estão descritos em Silveira, 2016.

#### **4.2.3. Modelagem numérica**

Para modelar os sistemas experimentais utilizou-se o BIONAPL/3D® (MOLSON, 2016), um modelo numérico tridimensional, que simula a dissolução de NAPL em um aquífero, o fluxo de águas subterrâneas transientes, o transporte multicomponente advectivo-dispersivo e biodegradação de plumas dissolvidas em meios porosos e fraturados. Foram simulados dois testes, no primeiro teste foi observada a interação do persulfato com o solo, sem contaminante. No segundo teste foram avaliadas a interação do contaminante com o solo e, posteriormente, do contaminante com o oxidante e o solo. O segundo teste foi realizado em dois momentos, antes da injeção do oxidante e após a injeção do oxidante. A Figura 16 mostra um fluxograma dos testes simulados, com as condições e os principais parâmetros:

Figura 16 - Fluxograma dos testes realizados



#### 4.2.3.1. Simulação dos testes de oxidação em solo sem contaminante

Inicialmente, usou-se como base o arquivo de entrada apresentado em Agostinho (2017). Os principais parâmetros da simulação inicial são apresentados na Tabela 6. Foi realizada uma revisão de todos os parâmetros do arquivo de entrada do modelo e realizados ajustes baseados na geometria e dados de montagem do experimento, como correção da posição da localização do poço de injeção, revisão da altura da caixa e da densidade aparente do solo. Foi adotada uma discretização especial de 80 elementos na direção x e de 50 na direção y, e uma discretização temporal de 0,01 d.

Tabela 6 – Dados de entrada do modelo numérico para simulação inicial

Parâmetro	Unidade	Cloreto	Persulfato
Densidade	kg m <sup>-3</sup>	2165	
Massa Molecular	kg mol <sup>-1</sup>	0,03545	
Solubilidade em água	kg m <sup>-3</sup>	3,2	
Comprimento da modelo	m	0,8	0,8
Largura da modelo	m	0,035	0,035
Altura da modelo	m	0,43	0,43
Densidade aparente do meio	kg m <sup>-3</sup>	2820	2820
Condutividade Hidráulica	m s <sup>-1</sup>	3,0 x 10 <sup>-5</sup>	3,0 x 10 <sup>-5</sup>
Porosidade	-	0,61	0,61
Dispersividade longitudinal	m	0,01	0,01
Dispersividade transversal horizontal	m	0,0005	0,0005
Dispersividade transversal vertical	m	0,0005	0,0005
Decaimento	d <sup>-1</sup>	0	2
Retardamento	-	1	1

Fonte: (AGOSTINHO, 2017)

Com o arquivo de entrada revisado (Anexo I), iniciou-se a realização das simulações e calibração do modelo. Para isso, os parâmetros de entrada foram classificados em relação ao potencial de influência nos resultados, ou seja, foi avaliada a sensibilidade do modelo aos parâmetros. Para essa avaliação foram realizadas 2 simulações por parâmetro, sempre partindo do arquivo inicial, uma com um valor maior e outra com um valor menor do que o inicial, a cada simulação era observado o quanto essa alteração modificou a pluma. Depois da classificação, as alterações nos parâmetros foram realizadas uma a cada simulação, seguindo do mais influente para o menos.

Após a simulação, as plumas de interesse foram visualizadas utilizando o software Tecplot 360 2016®, utilizando os arquivos de saída biooplot.out para a pluma do persulfato e cxz.plt para a pluma do cloreto. Além da comparação visual das plumas observadas e simuladas, os resultados foram avaliados pelo coeficiente de correlação entre os dados experimentais e modelados.

Na primeira etapa foram avaliados os resultados apenas da pluma do cloreto visto que ele é um traçador ideal (não sofre retardamento nem decaimento), sendo assim ele é suscetível apenas às variações relacionadas ao solo e ao fluxo de água. Baseado nos resultados das plumas de cloreto foram calibrados os parâmetros: condutividade hidráulica, dispersividade longitudinal, dispersividade transversal horizontal e vertical. A assertividade da simulação era aferida pelo coeficiente de correlação, se não estivesse satisfatória a próxima alteração era feita com base na literatura, e o coeficiente novamente era avaliado. Quando o resultado estava otimizado, iniciava-se a simulação variando o próximo parâmetro.

Após a modelagem da pluma do cloreto iniciou-se o mesmo processo para a pluma do persulfato, alterando os parâmetros decaimento e retardamento, utilizando o mesmo procedimento descrito para o cloreto. No total, foram realizadas 12 simulações até se obter um resultado considerado satisfatório.

#### **4.2.3.2. Simulação dos testes de oxidação em solo com contaminante**

A inserção da fonte de LNAPL no arquivo de entrada foi feita com o apoio de do Dr. Molson. Como o modelo não simula a migração de contaminante em fase livre (NAPL) no solo, optou-se por posicionar a área fonte em posição correspondente ao tempo posterior à infiltração do contaminante no experimental. Todos os parâmetros relacionados ao persulfato, como retardamento e decaimento, e as propriedades físicas do meio, como dimensões, local do poço de injeção, dispersividades e condutividade hidráulica, foram utilizados os obtidos na etapa anterior da simulação do persulfato no LV sem o contaminante.

Com isso, os principais ajustes a serem realizados nessa modelagem foram o da localização do NAPL, massa do contaminante (tolueno + heptano) e suas propriedades como solubilidade, densidade e coeficiente de sorção e os termos de Monod. Dessa forma, o arquivo de entrada foi revisado até que todos os ajustes fossem realizados. Para a calibração dos parâmetros relacionados a distribuição e comportamento do contaminante no solo utilizou-se tempos anteriores à injeção do persulfato, a fim de não ter interferências relacionadas à degradação do tolueno. O modelo simula tanto o tolueno quanto o heptano, porém no teste experimental apenas o tolueno foi monitorado, assim apenas o tolueno foi calibrado nas simulações.

Após a simulação, as plumas de interesse foram visualizadas utilizando o software Tecplot 360 2016 ®, utilizando os arquivos de saída cxz.plt para a pluma do tolueno. Inicialmente baseou-se na comparação visual das plumas simuladas e experimental.

Para simular a reação do contaminante com o persulfato, foi necessária a revisão do arquivo de entrada referente aos parâmetros de reação entre eles, tais como as definições estequiométricas (mols persulfato/ mols tolueno e mols persulfato/ mols heptano) e a taxa de reação do contaminante. A reação do contaminante com o persulfato é simulada no BIONAPL pela equação de Monod, usualmente aplicada para simular processos de biodegradação (Equação (33)). Os parâmetros da equação de Monod foram modificados de forma a levar a uma taxa de reação de 1ª ordem (MOLSON, 2017).

$$\lambda_{BIO}^{\alpha} = \sum_{n=1}^{N_A} \left[ k^{\alpha,n} M^n \left( \frac{1}{K_C^{\alpha,n} + C^{\alpha} + \sum_{j=1}^{N_C} K_{II}^{\alpha,j} C^j} \right) \left( \frac{A^n}{K_A^{\alpha,n} + A^n} \right) I^n \right] \quad (33)$$

Em que:

$C^{\alpha}$  = concentração do contaminante para o componente orgânico  $\alpha$  (kg m<sup>-3</sup>)

$A_n$  = concentração do aceptor de elétrons (kg m<sup>-3</sup>)

$M_n$  = concentração de micróbios (kg m<sup>-3</sup>)

$k_{\alpha,n}$  = taxa máxima de utilização orgânica (kg<sub>s</sub>kg<sub>m</sub><sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>)

$K_C^{\alpha,n}$  = concentração de taxa de meia utilização orgânica (kg m<sup>-3</sup>)

$K_A^{\alpha,n}$  = concentração de taxa de meia utilização de oxigênio (kg m<sup>-3</sup>)

$K_{II}^{\alpha,j}$  = constante de inibição intercomponente de  $\alpha$  orgânico pelo componente  $j$

$I^n$  = constante de inibição do aceptor de elétrons

$\lambda_{\alpha}$  = coeficiente de taxa de dissolução (dia<sup>-1</sup>)

$N_A$  = número de aceptores de elétrons

$N_C$  = número de componentes orgânicos

Assim, com a interação do persulfato com o solo calibrada pelo primeiro teste, o



tolueno e a reação do persulfato com o tolueno calibrados no segundo teste, foi simulada a degradação do tolueno pelo persulfato para os tempos  $t = 9$  dias e  $t = 12$  dias.

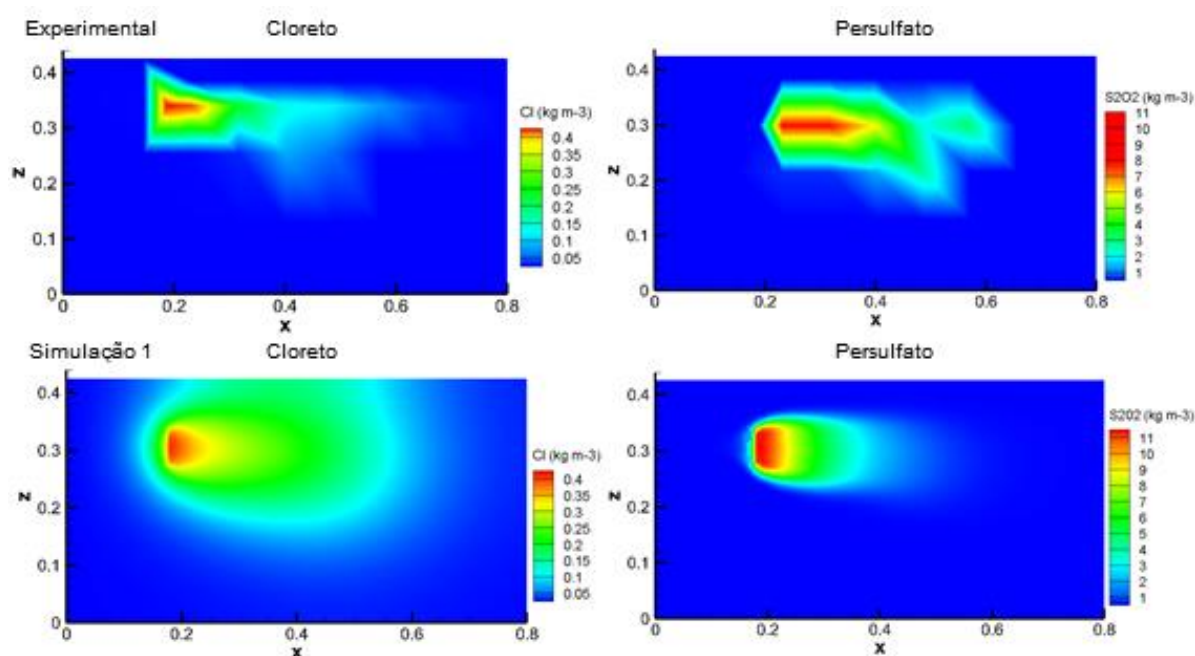
## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Persulfato no Latossolo Vermelho

#### 5.1.1. Ajustes das propriedades físicas do meio

Inicialmente, foram realizados ajustes nas dimensões do modelo e localização do poço de injeção, de forma que a localização ficasse igual à do modelo experimental (Simulação 1). Os resultados obtidos nessa simulação para as plumas de cloreto e persulfato estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Plumais de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 1 para  $t = 2$  dias



O gráfico de dispersão da concentração do cloreto e do persulfato da Simulação 1 estão apresentados nas Figura 18 e Figura 19. O coeficiente de correlação obtido para o cloreto foi de 0,8931 e para o persulfato foi de 0,8728. Nesta simulação observa-se uma tendência do modelo em subestimar a extensão da pluma do persulfato preservando uma concentração maior próximo ao poço de injeção, enquanto para o cloreto essa tendência é oposta, destacando-se uma grande dispersão transversal da pluma em comparação ao experimental.

Figura 18 – Concentrações do cloreto observadas versus simuladas no modelo numérico

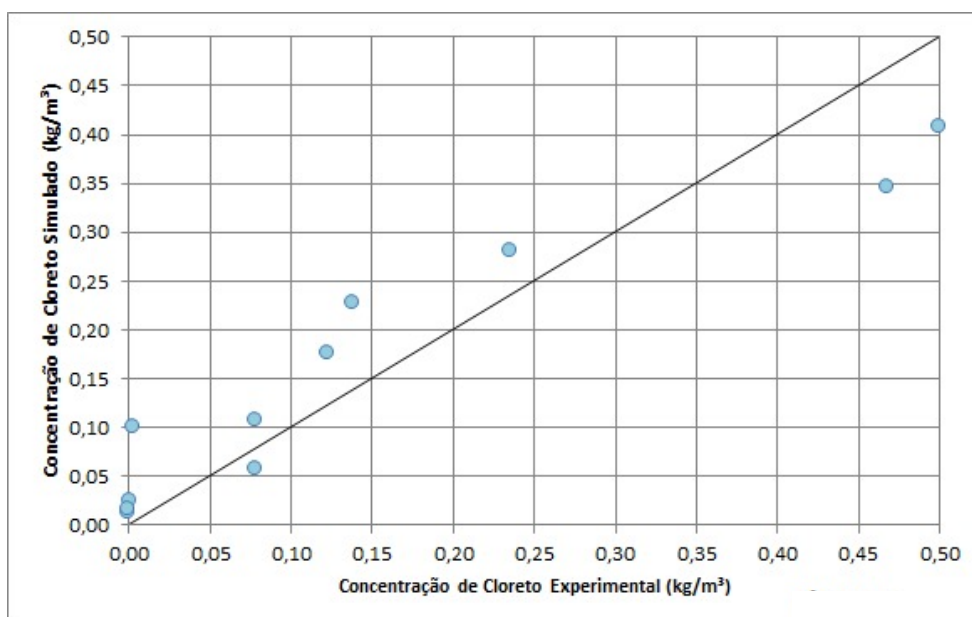
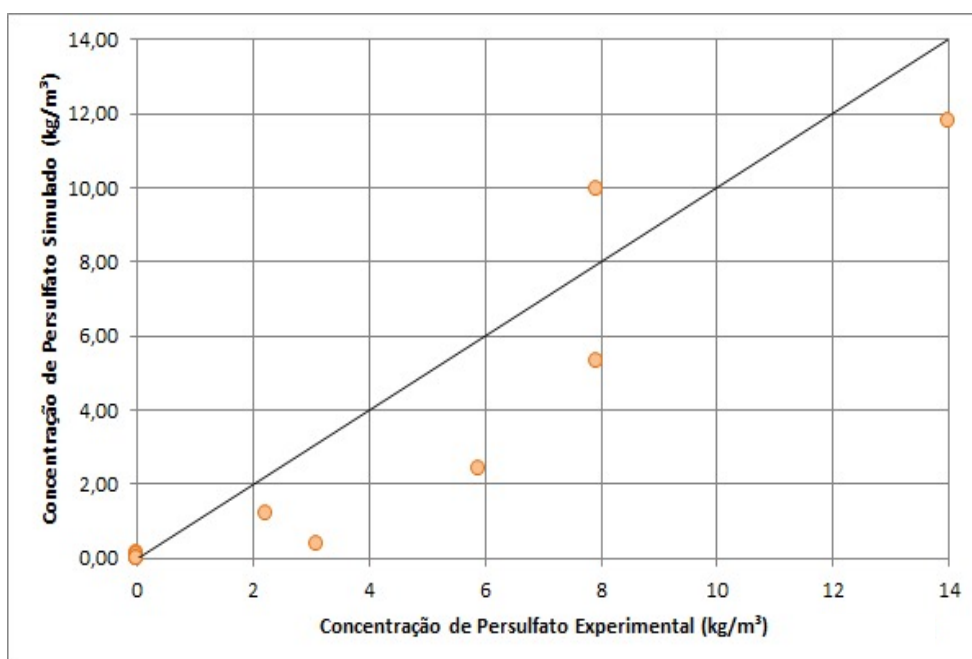


Figura 19 – Concentração do persulfato observadas versus simuladas no modelo numérico



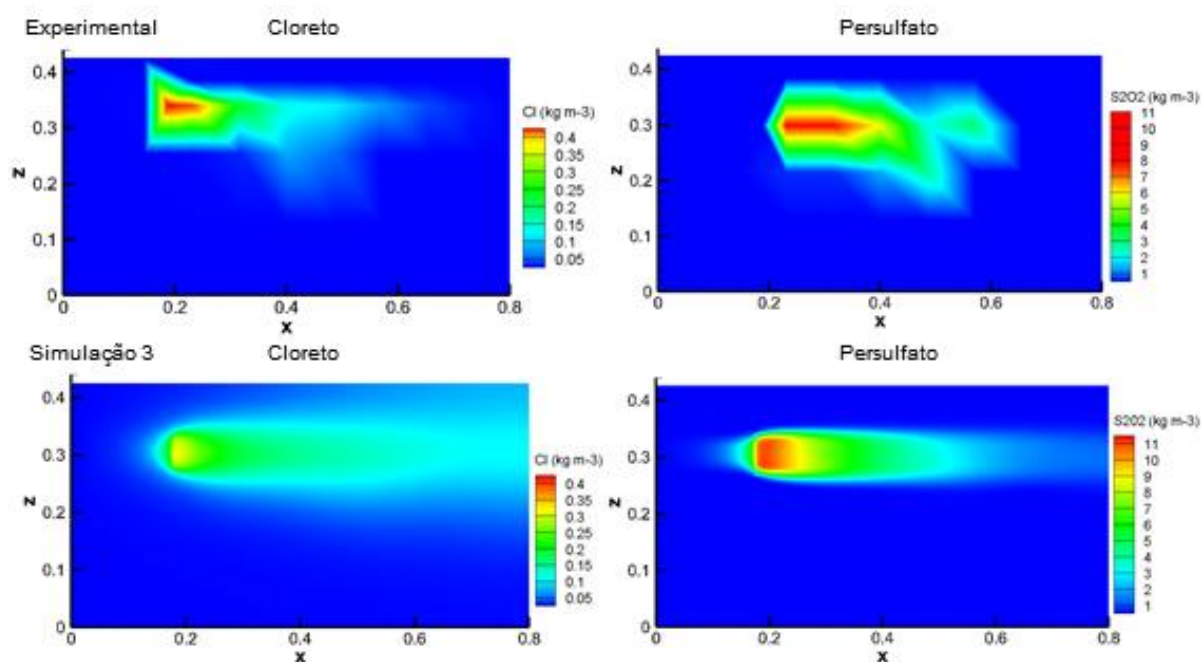
Na simulação seguinte, foi revisto o valor de densidade aparente do solo, definida como a densidade do solo incluindo o volume de vazios (GUIDE, 2010). O valor foi alterado de  $2820 \text{ kg m}^{-3}$  para  $1080 \text{ kg m}^{-3}$ , mantendo-se a porosidade em 0,61 de acordo com a caracterização do Latossolo Vermelho feita por Oliveira (2015). O modelo mostrou pouca sensibilidade a essa mudança, com coeficiente de correlação do cloreto indo para 0,8932 e

do persulfato de 0,8727. A redução da densidade aparente mantendo a porosidade do meio induz em uma menor densidade de partículas que compõem o solo. A Equação (10), que descreve o transporte advectivo – dispersivo, não prevê influência direta da densidade de partículas, porém a Equação (18) prevê influência direta desse parâmetro no retardamento, que é considerado para o persulfato. Dessa forma o modelo não mostra uma boa sensibilidade para a densidade aparente.

O próximo passo (Simulação 3) foi o ajuste da condutividade hidráulica do solo no modelo numérico. O valor foi calculado por meio da Lei de Darcy (1) utilizando os parâmetros do meio (vazão, gradiente hidráulico, área de seção) resultando num valor de  $8,27 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ , valor próximo ao obtido por Silveira (2016), e quase três vezes superior ao adotado inicialmente.

As plumas obtidas nessa simulação podem ser vistas na Figura 20. Observa-se uma redução no espalhamento vertical das plumas, melhorando a aproximação aos resultados experimentais. No entanto, a concentração no local de injeção ficou menor que a observada experimentalmente.

Figura 20 – Plumais de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 3 para  $t = 2$  dias



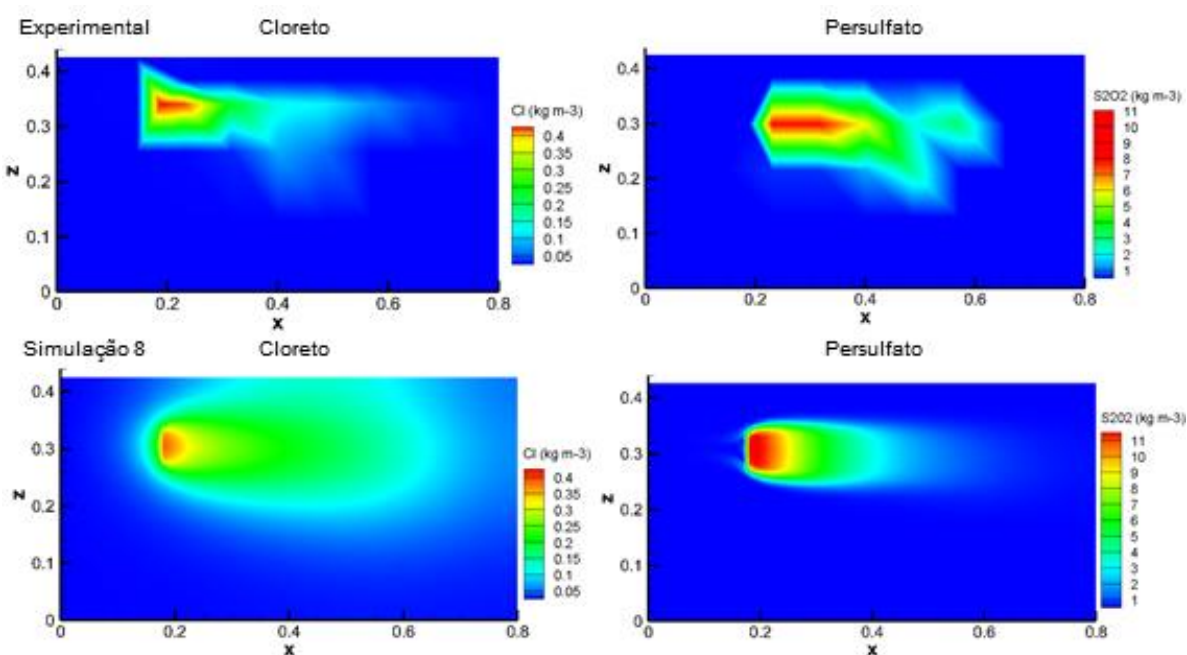
Com isso obtive-se um coeficiente de correlação de 0,8888 para o cloreto e de 0,8916 para o persulfato, melhores em relação à simulação anterior. Assim, o modelo mostrou-se responsivo para condutividade hidráulica. Isso acontece pois ela é um parâmetro diretamente relacionado ao fluxo no meio. Quanto maior a condutividade hidráulica maior será o fluxo e velocidade de transporte, sendo um dos principais fatores para o transporte advectivo de

fluidos não reativos no solo (FREEZE; CHERRY, 1979).

Os próximos parâmetros revistos foram as dispersividade nas três direções. Como discutido anteriormente, a dispersividade ( $\alpha$ ) é um parâmetro do meio que controla a dispersão mecânica dos contaminantes no solo. Foi observado que as dispersividade vertical e horizontal pouco influenciaram no comportamento da pluma, sendo a mais responsiva a dispersividade longitudinal (mesmo sentido do fluxo e paralela à superfície), resultado também observado por Agostinho (2017). Assim, partiu-se de um valor de 0,0124 m, calculado por Oliveira (2015) para o Latossolo Vermelho, chegando a um valor final de 0,020 m, resultando nas plumas apresentadas na Figura 21. Apesar do valor ter sido aumentado em 1,6x, essa variação não é tão significativa visto que ainda pertencem à mesma ordem de grandeza. Esse parâmetro é função do grau de heterogeneidade e anisotropia do solo; assim, a compactação do solo na caixa possui grande potencial para mudança desse parâmetro, como também foi observado por Palma (2005) em seu trabalho de determinação dos valores de dispersividade em solos de aterros por meio de modelagem numérica.

Tendo em vista a pouca influência nas direções horizontal e vertical, adotou-se valores de 0,01 m para a dispersividade horizontal e de 0,001 m para a vertical, conforme proposto por Gelhar (1992) em estudo feito para caracterização da dispersão em aquíferos. Nessa condição, os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,9164 para o cloreto e de 0,8841 para o persulfato.

Figura 21 – Plumais de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 8 para  $t = 2$  dias



### 5.1.2. Interação do persulfato com o meio

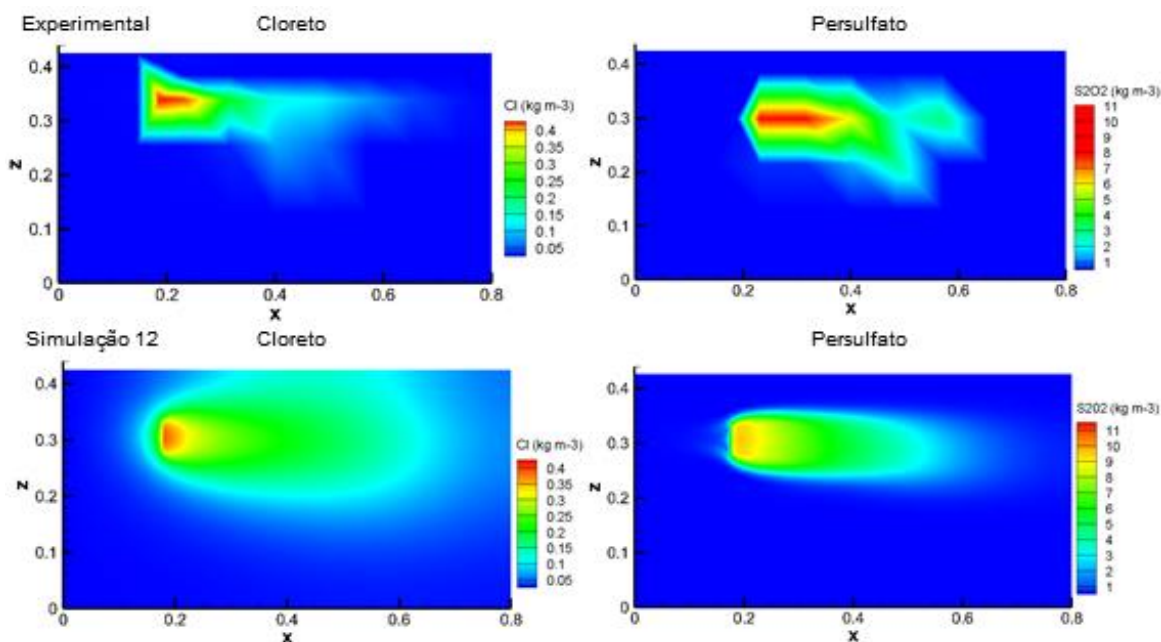
A solução de persulfato preparada para a injeção nos testes experimentais foi de  $14 \text{ g L}^{-1}$ , no entanto observou-se que as concentrações iniciais mais altas do modelo experimental eram de cerca de  $7,9 \text{ g L}^{-1}$ . Ao verificar a concentração real de injeção do persulfato no experimento realizado por Silveira (2016), encontrou-se uma concentração média de injeção de  $9,70 \pm 1,92 \text{ g L}^{-1}$ . Isso pode ocorrer pois o persulfato pode ser degradado por foto-catálise ou decomposição térmica em seu armazenamento. Assim, a concentração de injeção de persulfato no modelo foi ajustada para  $9,70 \text{ g L}^{-1}$  (Simulação 9)

Foram feitas 4 simulações do transporte do persulfato para determinação do seu decaimento e retardamento na presença do solo. Inicialmente foi adotada a taxa de decaimento de 1ª ordem calculada por Oliveira et al. (2016) de  $0,0175 \text{ d}^{-1}$  e fator de retardamento de 1. Resultados mais próximos aos experimentais foram obtidos com uma taxa de decaimento de  $0,5 \text{ d}^{-1}$ , além de um valor de retardamento de 1,25. As plumas podem ser observadas na Figura 22.

Os valores obtidos indicam uma forte interação do persulfato com o solo, possivelmente por meio de minerais que contém ferro em sua superfície, favorecendo a ativação do persulfato, como observado por meio da equação (21). A decomposição do persulfato pode levar à acidificação do meio, conforme a equação (24). Nos experimentos conduzidos por Silveira (2016); 15 testes em um modelo bidimensional simulando a remediação do solo utilizando o oxidante persulfato em concentrações variadas, a autora conclui que o oxidante sofre hidrólise levando à liberação de íons  $\text{H}^+$ . Ressalta-se que foram observados valores de pH reduzidos no teste experimental após a injeção de persulfato, chegando a 3,8. Condições ácidas podem levar a um decaimento ainda mais rápido do persulfato, conforme a equação (26). (OLIVEIRA, 2015 e SILVEIRA, 2016)

Uma das hipóteses para o decaimento ser superior ao determinado por Oliveira et al. (2016) pode ser pelo fato de o persulfato estar em movimento neste modelo, com cada vez mais ferro e matéria orgânica do solo disponível para interação, enquanto Oliveira et al. (2016) considerou um experimento estático. Além disso, Oliveira et al. (2016) realizou testes de batelada com menor proporção sólidos / solução. Outra hipótese seria que foi utilizada uma concentração de  $9,7 \text{ g mol}^{-1}$  de oxidante enquanto Oliveira et al. (2016) considera uma amostra com concentração de  $14 \text{ g L}^{-1}$ , uma menor concentração de persulfato induz em maior quantidade relativa de ferro disponível para a pluma e, portanto, maior decaimento.

Figura 22 – Plumas de cloreto e persulfato experimentais e resultantes da Simulação 12 para  $t = 2$  dias



O retardamento de substâncias no solo, podendo ser tanto contaminantes quanto oxidantes é um fenômeno predominantemente de solos ativos, como os solos tropicais. As reações mais relevantes para a ocorrência desse fenômeno são a adsorção e absorção (DYMINSKI, 2006). Usualmente não é esperado que o persulfato tenha retardamento, por ser carregado negativamente, assim como a maior parte dos sólidos ativos. No entanto, para o Latossolo Vermelho, observa-se que o Ponto de Carga Zero ocorre para pH 4, ou seja, abaixo deste valor de pH o solo terá carga predominantemente positivo favorecendo o potencial de adsorção do persulfato no solo (OLIVEIRA, 2015). Outro fator que favorece o retardamento no solo é a vazão no poço de injeção, baixos valores de vazão proporcionam maior tempo disponível para interação entre solo e soluto (DEMUELENAERE, 2004).

O decaimento e o retardamento são muito importantes quando falamos de ISCO e o modelo mostrou-se muito responsivo a esses dois parâmetros. Ao reduzir o decaimento a concentração da pluma aumentava, indicando menor degradação do persulfato e ao aumentar o retardamento a pluma torna-se de menor extensão, indicando menor avanço do persulfato pelo solo, sendo condizente com a realidade.

Assim, os coeficientes de correlação finais obtidos para a simulação foi de 0,9164 para o cloreto e de 0,9511 para o persulfato (Figura 23 e Figura 24).

Figura 23 – Concentrações do cloreto observadas versus simuladas no modelo numérico

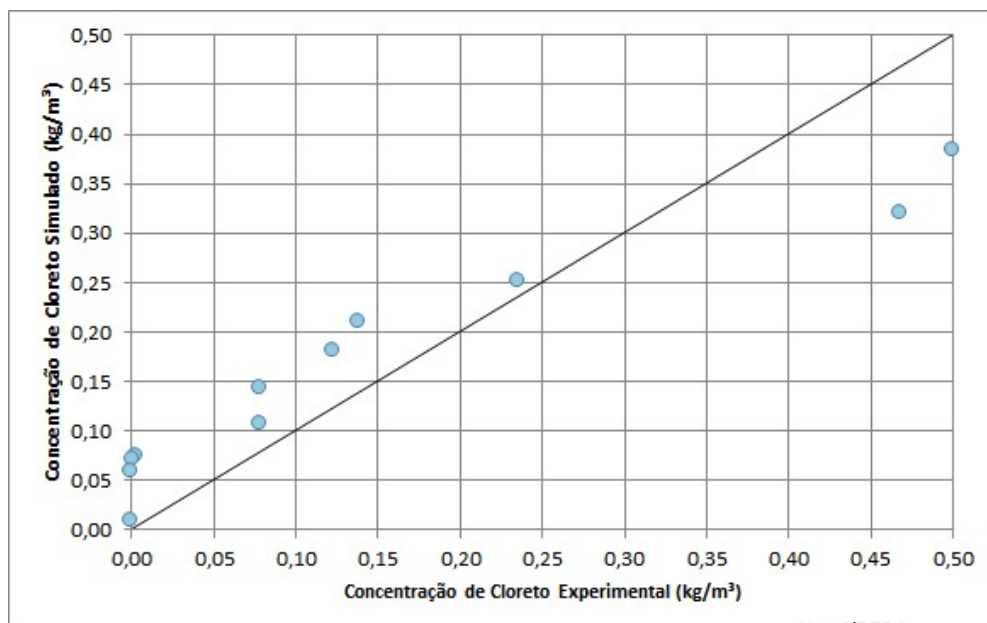
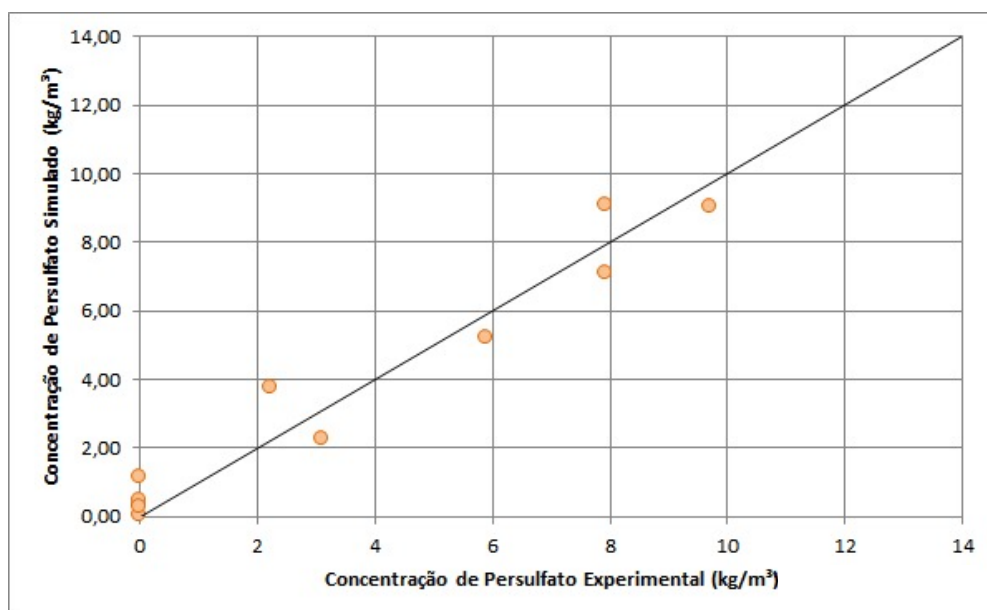


Figura 24 – Concentrações do persulfato observadas versus simuladas no modelo numérico



Dessa forma, os parâmetros finais obtidos para uma melhor aproximação no teste simulador podem ser vistos na Tabela 7.



Tabela 7 – Parâmetros calibrados pela simulação do Teste I

Parâmetro	Unidade	Cloreto	Persulfato
Densidade	kg m <sup>-3</sup>	2165	
Massa Molecular	kg mol <sup>-1</sup>	0,03545	
Solubilidade em água	kg m <sup>-3</sup>	3,2	
Comprimento da Sessão	m	8,0 x 10 <sup>-1</sup>	8,0 x 10 <sup>-1</sup>
Largura da sessão	m	3,5 x 10 <sup>-2</sup>	3,5 x 10 <sup>-2</sup>
Altura da sessão	m	4,2 x 10 <sup>-2</sup>	4,2 x 10 <sup>-2</sup>
Densidade relativa do Meio	kg m <sup>-3</sup>	1080	1080
Condutividade Hidráulica	m s <sup>-1</sup>	4,0 x 10 <sup>-5</sup>	4,0 x 10 <sup>-5</sup>
Porosidade	-	0,61	0,61
Dispersividade Longitudinal	m	2,0 x 10 <sup>-2</sup>	2,0 x 10 <sup>-2</sup>
Dispersividade transversal horizontal	m	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	2,0 x 10 <sup>-4</sup>
Dispersividade transversal vertical	m	2,0 x 10 <sup>-5</sup>	2,0 x 10 <sup>-5</sup>
Decaimento do Persulfato	d <sup>-1</sup>		0,5
Retardamento	-	1	1,25

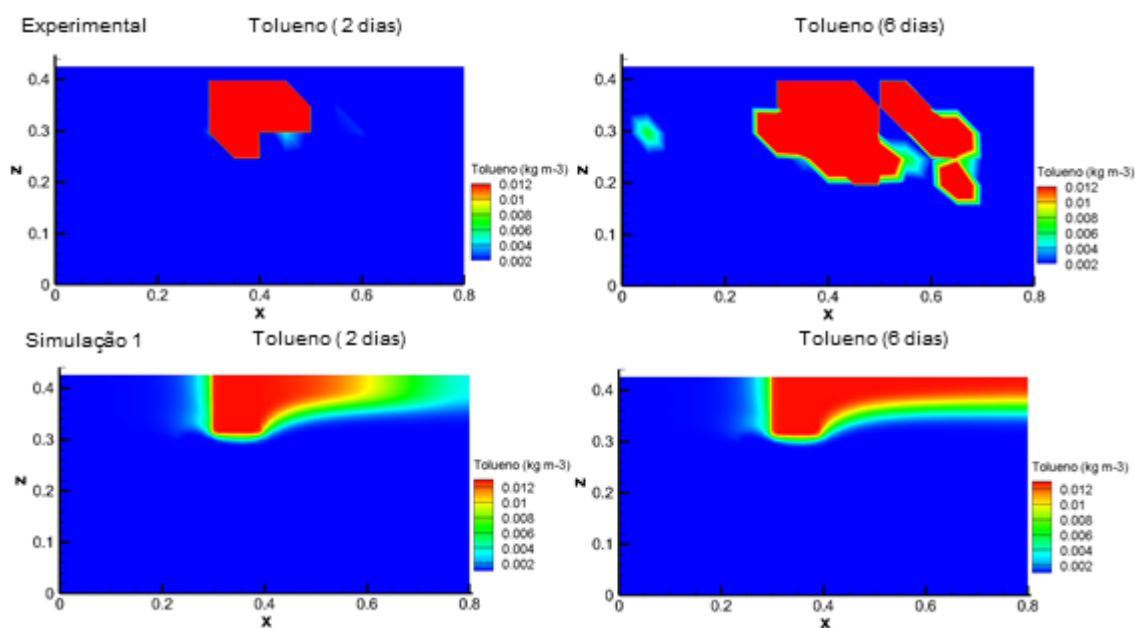
Assim, o arquivo de entrada final para a simulação do persulfato no LV sem a presença de contaminantes pode ser observado no Anexo II.

## 5.2. Degradação do Tolueno por Persulfato no Latossolo Vermelho

### 5.2.1. Ajustes dos parâmetros calibrados e propriedades físicas do modelo

Para as simulações do transporte e oxidação do contaminante, o arquivo de entrada do modelo foi ajustado em relação às condições experimentais (dimensões da caixa, posição do poço, etc) para as utilizadas no modelo físico e também foram alterados os parâmetros finais definidos na última simulação do teste anterior como densidade relativa do meio, condutividade hidráulica, porosidade, dispersividade longitudinal, horizontal e vertical além do decaimento e retardamento do persulfato. Nas primeiras simulações foi adotado que o contaminante estaria na posição da área fonte, as plumas de tolueno geradas pela primeira simulação do Teste 2 podem ser vistas na Figura 25.

Figura 25 – Plumais de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 1 do Teste II para  $t = 2$  dias e  $t = 6$  dias

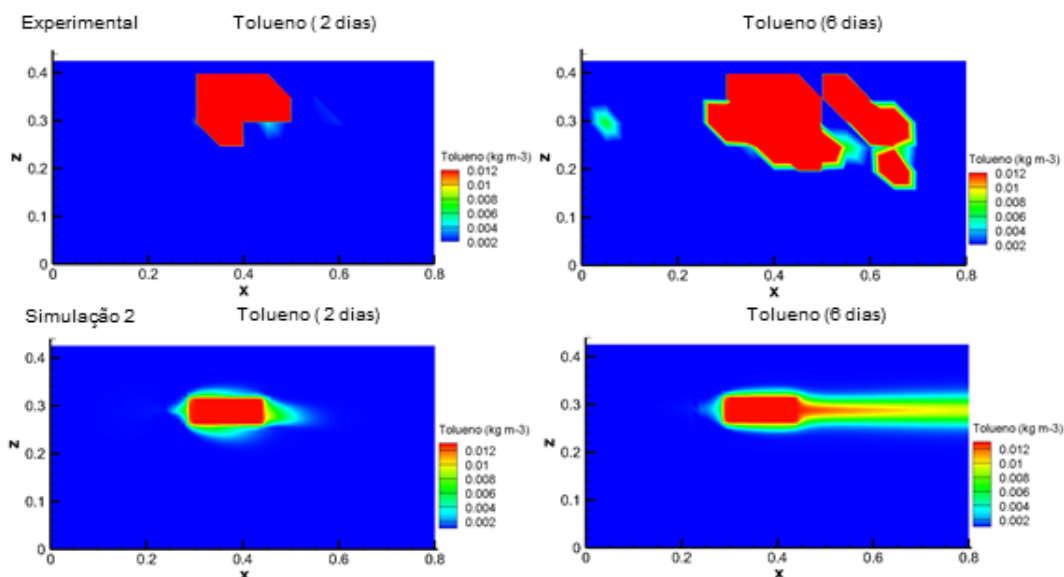


Pelos dados experimentais observa-se migração do contaminante em fase livre no solo entre  $t = 2$  dias e  $t = 6$  dias. Porém essa migração não é simulada no modelo numérico, conforme observado na Figura 25. Também se observa que a pluma na simulação teve uma velocidade de deslocamento superior ao modelo experimental. Baseado nisso, levantou-se a hipótese que o coeficiente de sorção do tolueno não estava adequado.

Como o modelo não simula a migração de contaminante em fase livre (NAPL) no solo, optou-se por posicionar a área fonte (zona com presença de NAPL) de tolueno no local onde

foi verificada a ocorrência de concentrações acima da solubilidade efetiva do contaminante, posterior a infiltração do contaminante no experimental, conforme visto na Figura 26.

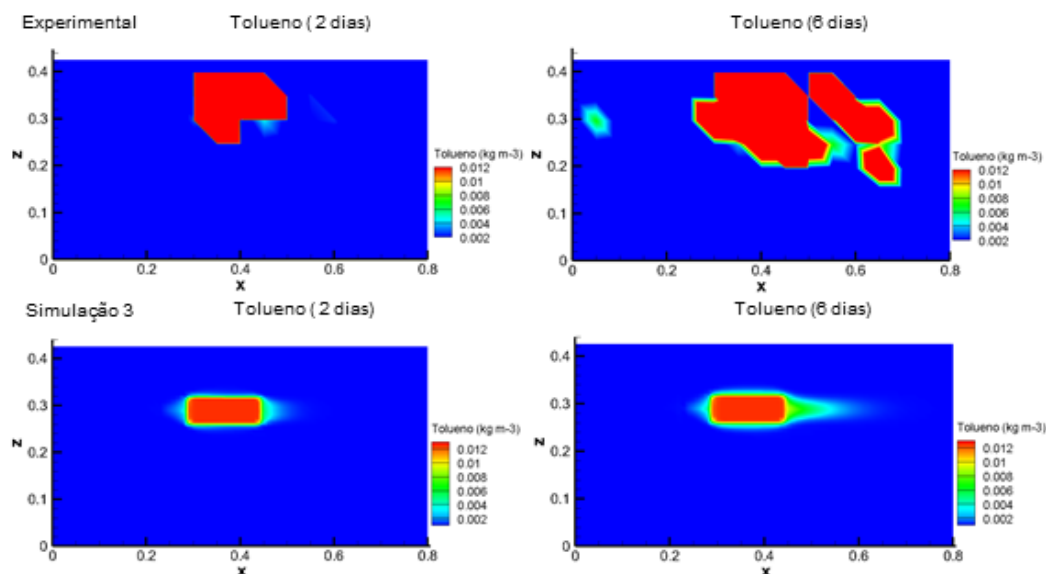
Figura 26 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 2 do Teste II para  $t = 2$  dias e  $t = 6$  dias



Nota-se que mesmo posicionando a fonte de contaminante na posição observada após 2 dias, o tamanho da pluma em  $t = 6$  dias ainda é maior que na simulação. Observa-se que para o derramamento do contaminante as plumas apresentam certa diferença visual, sendo mais uniformes no modelo simulado. Uma hipótese para que isso aconteça é que o modelo considera um solo com propriedades homogêneas e isotrópicas, enquanto o experimental pode apresentar pequenas heterogeneidades devido à compactação na caixa.

A seguir foi revisado o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), estimado a partir da relação entre  $K_{oc}$  e  $f_{oc}$  vista na Equação (17). O valor de  $f_{oc}$  adotado foi o descrito na Tabela 4 e o valor de  $K_{oc}$  da Tabela 5, resultando num valor de  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . As plumas resultantes podem ser vistas na Figura 27.

Figura 27 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 3 do Teste II para  $t = 2$  dias e  $t = 6$  dias



Observa-se que o coeficiente de distribuição exerce grande influência na pluma, e que a simulação apresentou um resultado mais próximo do experimental, apesar da dimensão ser visivelmente diferentes. Nesse sentido, o modelo mostra uma grande sensibilidade ao valor de  $K_d$ , o contaminante se manteve mais retido ao solo coerente com a Equação (11).

### 5.2.2. Reação do Tolueno com Persulfato

Com os dados do persulfato e sua interação com o meio, os dados da fonte e transporte de tolueno definidos, realizou-se a simulação do período após 8 dias, com a injeção do persulfato. As plumas resultantes após a revisão das linhas do arquivo de entrada referentes as definições do decaimento e função dos aceptores de elétrons podem ser observadas nas Figura 28 Figura 29:

Figura 28 - Plumas de tolueno experimentais e resultantes da Simulação 6 do Teste II para  $t = 9$  dias e  $t = 12$  dias

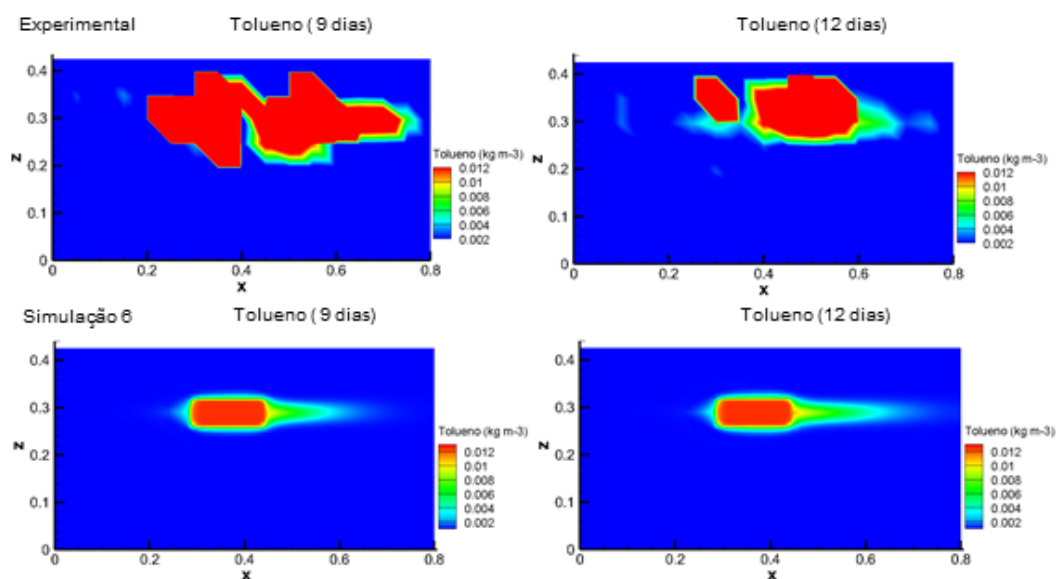
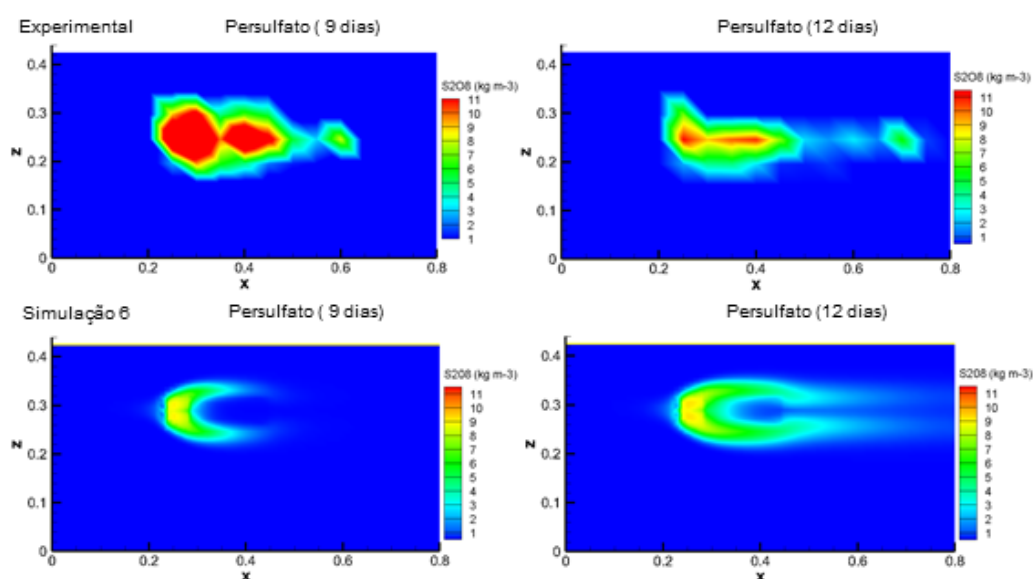


Figura 29 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 6 do Teste II para  $t = 9$  dias e  $t = 12$  dias



Observa-se que o modelo não apresentou redução significativa das concentrações de tolueno após a injeção do oxidante, preservando valores praticamente constantes, iguais ao momento anterior à injeção, conforme visto na Figura 27. Uma hipótese é que pode ter ocorrido consumo do contaminante, porém em taxas inferiores à necessária para haver diminuição das concentrações nesse tempo.

Outro fator que também colabora para as concentrações observadas é que nos resultados da simulação a concentração máxima de tolueno na água é igual à solubilidade efetiva ( $0,012 \text{ kg m}^{-3}$ ), mas as concentrações dos dados experimentais são maiores. Isso indica que,

possivelmente, durante a coleta da água para análise também foi coletado tolueno em fase livre. Nota-se um maior espalhamento do LNAPL em relação à simulação anterior devido ao maior período decorrido; comportamento semelhante é visto no modelo experimental.

Em relação à pluma de persulfato simulada, observa-se que ela tende a contornar o contaminante, o que pode limitar o contato e, portanto, a degradação do tolueno. Nas regiões onde existe a presença de NAPL a condutividade hidráulica diminui, assim o persulfato que é carregado pela água tender a fluir para regiões com ausência do tolueno.

Como a área fonte no modelo numérico estava muito menor, optou-se por aumentá-la na simulação para um tamanho aproximado à do modelo experimental em  $t = 6$  dias de modo simular a migração de componentes em fase livre não considerada pelo software (

Figura 30.). Também foram revisados os parâmetros da cinética de reação dos componentes. As novas plumas podem ser observadas nas Figura 31 e Figura 32.

Figura 30 - Pluma de tolueno experimental e resultante da Simulação 11 do Teste II para  $t = 6$  dias

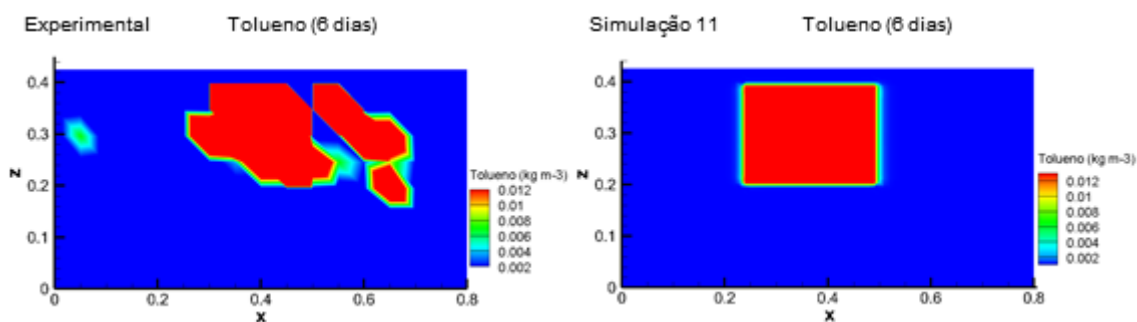
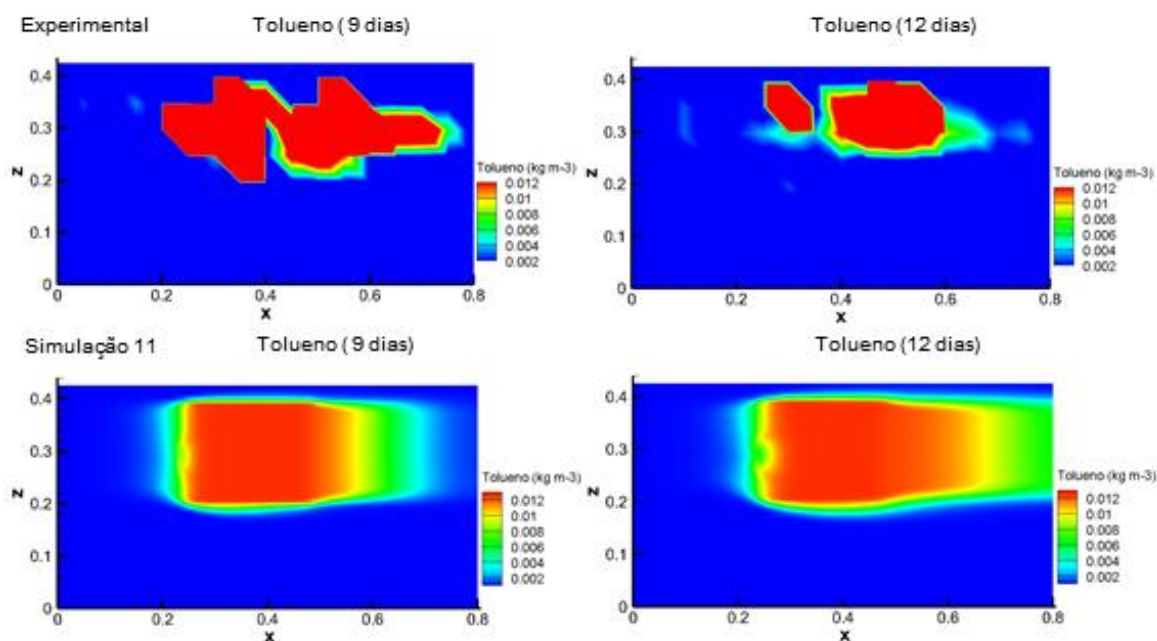


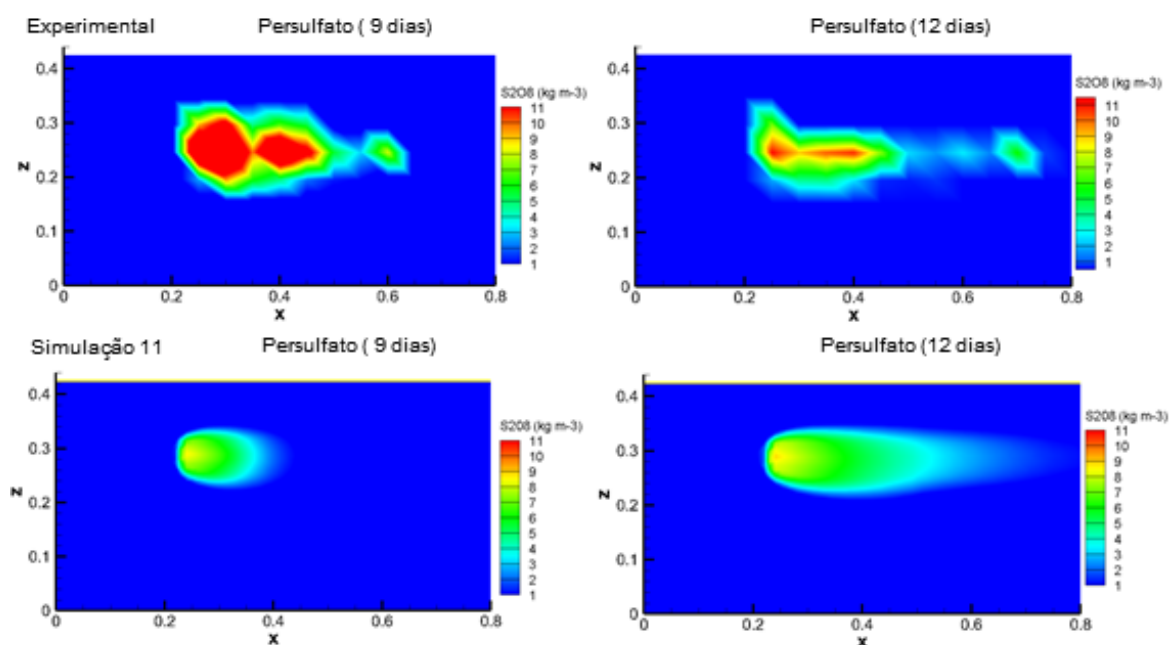
Figura 31 - Plumais de tolueno experimentais e resultantes da Simulação 11 do Teste II para  $t = 9$  dias e  $t = 12$  dias



Observando a Figura 30, a alteração da área fonte feita de modo a simular a migração do NAPL a tornou mais próxima em relação ao tamanho do modelo experimental em  $t = 6$  dias, porém com formato muito uniforme. Nos tempos seguintes a dispersão da pluma fica muito distante da experimental (Figura 31) com alta extensão. Uma leve irregularidade na extremidade esquerda indica um leve consumo do LNAPL. A pluma de persulfato passa a penetrar o contaminante (Figura 32) devido a menor saturação de NAPL na fonte, ficando com formato mais próximo ao dos experimentos. No entanto, não são obtidos pontos com alta concentração do oxidante, indicando um consumo rápido do persulfato. Para o modelo numérico, após a reação de degradação com o solo o persulfato é removido do sistema, porém, é possível que nessa reação sejam formados radicais livres que podem promover a degradação do contaminante, que não considerados pelo simulador. Isso pode justificar uma maior degradação do contaminante no teste experimental.

Nessas simulações, a cinética de reação entre o persulfato e o tolueno é representada pela Equação (33) com os parâmetros de Monod estimados levando em consideração a concentração do tolueno, de forma a aproximar a solução da cinética de 1ª ordem, conforme indicado por Molson (2016). Os valores adotados foram de  $k_{a,n} = 0$ ,  $K_{C^{a,n}} = 10^{-5}$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e  $K_A^{a,n} = 10^{-25}$ . Pontua-se que o modelo permite uma alta margem de valores que poderiam ser simulados até encontrar o valor mais adequado para a reação de degradação. Dessa forma, é possível que os parâmetros de Monod possam ser otimizados melhorando a calibração do modelo numérico.

Figura 32 - Plumas de persulfato experimentais e resultantes da Simulação 6 do Teste II para  $t = 9$  dias e  $t = 12$  dias



## 6. Conclusão

O presente trabalho teve por objetivo entender o funcionamento da Oxidação Química In Situ de um solo tipicamente tropical (Latosolo Vermelho) contaminado por tolueno, utilizando o persulfato como oxidante por meio do modelo matemático numérico BIONAPL/3D. Para isso, partiu-se de dois testes de estudos experimentais como base para calibrar o modelo, de maneira a chegar em valores para os principais parâmetros que melhor representassem os resultados experimentais.

No primeiro teste foram simuladas as condições de interação do persulfato com o solo na ausência do contaminante, em um ambiente controlado. Para isso foram realizadas 12 simulações que possibilitaram a identificação de parâmetros que exercem maior influência nas plumas de persulfato e entender quais mudanças eram mais condizentes com a realidade.

Na modelagem numérica do persulfato observou-se pouca influência do valor de densidade aparente do solo, quando esse foi reduzido em 52%, para  $1080 \text{ kg m}^{-3}$ . Era esperada maior sensibilidade pois densidade aparente tem influência direta no fator de retardamento. A condutividade hidráulica utilizada que melhor representou o modelo foi de  $8,27 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ . O modelo mostrou-se bastante responsivo a este parâmetro, pois ele está diretamente ligado ao transporte advectivo. Das dispersividades, o modelo mostrou pouca influência com mudanças na transversal horizontal e vertical, o que já era esperado de acordo com a literatura. Por outro lado, mostrou-se bastante responsivo à dispersividade longitudinal. O valor é superior ao estimado em testes de bancada, porém, por ser diretamente ligado ao grau de heterogeneidade do solo, a compactação da caixa pode ter interferido nesse fator.

Observou-se grande interação do persulfato com o solo, por meio do valor de  $0,5 \text{ d}^{-1}$  de decaimento e de 1,25 para o retardamento. Possivelmente minerais que contém ferro em sua superfície favoreceram a ativação do persulfato e rápido decaimento. Além disso, a hidrólise do oxidante e liberação de íons  $\text{H}^+$ , podem levar à acidificação do meio e decaimento mais rápido. O valor de decaimento foi superior ao esperado, possivelmente pois o persulfato estava em movimento neste teste, possibilitando interação com maiores quantidades de solo (matéria orgânica e minerais reativos). O decaimento e o retardamento são muito importantes no processo de oxidação química no solo, nesse sentido o modelo mostrou ser uma ferramenta muito importante para avaliação desses parâmetros.

Na simulação do segundo teste observou-se que as plumas do tolueno nas simulações ficaram diferentes das obtidas no experimento físico, possivelmente devido ao solo ser considerado com propriedades homogêneas e isotrópicas, enquanto no modelo físico



pequenas heterogeneidades são observadas devido à compactação na caixa. Foi revisto também o coeficiente de distribuição, chegando em uma melhor aproximação com o valor de  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . O modelo mostrou-se bastante sensível a este parâmetro, mostrando a necessidade de determinação desse parâmetro para obter melhores previsões.

Para as simulações da reação do tolueno com o persulfato, observou-se que a pluma do oxidante não apresentava pontos com valores altos de concentração, possivelmente por ocorrer o consumo do contaminante. Não foi notada redução significativa da pluma dissolvida de tolueno, possivelmente pela reação ocorrer em taxas inferiores às necessárias para haver diminuição das concentrações nesse tempo. Ressalta-se que a reação entre o tolueno e o persulfato é complexa, podendo envolver diferentes espécies reativas, e está sendo simulada de forma simplificada. Ainda assim, uma grande quantidade de parâmetros interfere nos resultados do modelo e ainda poderiam ser otimizados.

O modelo matemático possui mais possibilidades que não foram exploradas nesse trabalho, auxiliando na calibração dos parâmetros estudados. Para estudos futuros poderiam ser utilizados formas adicionais de calcular os desvios entre o resultado dos dados simulados e os experimentais, como erro pra cada ponto de amostragem e também utilizar uma maior quantidade de pontos no modelo experimental e no simulado.

O modelo possui um potencial para aplicações práticas, para otimizar o processo da ISCO, no entanto é fundamental a determinação das propriedades do campo, como condutividade hidráulica, dispersividade, estimativa da área fonte do contaminante.

## 7. Referências bibliográficas

- ABRIOLA, L. M. **Groundwater Contamination**. [s.l: s.n.]. v. 70
- AGOSTINHO, B. O. Avaliação do Comportamento do Persulfato Visando a Remediação de Solo Tropical por Oxidação Química Diadema. p. 71, 2017.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; J.C. CASAGRANDE. **ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH NA DESCRIÇÃO DA ADSORÇÃO DE BORO EM SOLOS ALTAMENTE INTemperizados**.  
**le**.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and pollution**. 2. ed. Amsterdam: A.A. Balkema Publishers, Leiden, 2005.
- ARÊAS, V. **Estudo Experimental e Analítico do Transporte de Contaminantes em Meios Porosos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- BERTOLO, R. **Alumínio-silicatos: Intemperismo de Silicatos**, São Paulo, SPUSP, , 2012.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas do estado de São Paulo. p. 12, 2018.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/>>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2. ed. Campinas, SP: [s.n.].
- CRIMI, M. L.; TAYLOR, J. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. **Soil and Sediment Contamination**, v. 16, n. 1, p. 29–45, 2007.
- DA CUNHA, A. S.; BERTOLO, R. A. Aplicação da técnica de oxidação química in situ com permanganato de potássio para a remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados. **Geologia USP - Serie Científica**, v. 12, n. 3, p. 85–97, 2012.
- DAS, B. M.; SOBHAN, K. **Principles of Geotechnical Engineering**. 8. ed. Stamford: Cengage Learning, 2014.
- DE ALMEIDA ANDRADE, J.; AUGUSTO, F.; FONTES JARDIM, I. C. S. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Ecletica Química**, v. 35, n. 3, p. 17–43, 2010.
- DE SOUSA, D.; LOBATO, E. **Latossolos**.
- DEMUELENAERE, R. **Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro**. [s.l.] PUC - Rio de Janeiro, 2004.
- DOS SANTOS, L. V. et al. Adsorção de cloreto e potássio em solos tropicais. **Anuario do Instituto de Geociências**, v. 29, n. 2, p. 101–121, 2006.
- DYMINSKI, A. S. Contaminação de solos e águas subterrâneas. p. 1–19, 2006.
- EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. p. 286, 2006.

FERNANDES, H. G. APLICAÇÃO DO  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  E FERRO NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS (LATOSSOLO E AREIA DISTRÓFICA) CONTAMINADOS COM DIESEL. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 41, p. 9905–9912, 2015.

FIGUEIREDO, R. Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética. p. 241, 2014.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. 1. ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1979.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S. M.; CELEBRONI, A. P. Estabilização de Solo Contaminado com Zinco Usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas de Carvão. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 582–585, 2004.

GELHAR, L. W.; WELTY, C.; REHFELDT, K. R. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. **Water Resources Research**, v. 28, n. 7, p. 1955–1974, 1992.

GUIDE, B. U. BIONAPL / 3D : A 3D Model for Groundwater Flow , and Multi-Component NAPL Dissolution with Dissolved-Phase Advective-Dispersive Transport and Biodegradation in Porous and Fractured Porous Media. n. September, p. 1–89, 2010.

HUANG, K. C. et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 551–560, 2005.

HYPOLITO, R. **GEOQUÍMICA DA INTERAÇÃO / ÁGUA / ROCHA / ROCHA / SOLO ESTUDOS PRELIMINARES**. Carapicuíba: [s.n.].

INSTITUTO DE QUÍMICA USP. Adsorção de Solução. p. 1–19, [s.d.].

INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL. Technical / Regulatory Guidelines Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. n. June, 2001.

ITODO, A.; ITODO, H.; GAFAR, M. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 1–5, 2011.

ITRC. **Technical / Regulatory Guidelines Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater** Interstate Technology & Regulatory Council, , 2005. (Nota técnica).

LETTERMAN, S. Adsorção. p. 43–58, 1999.

LIANG, C.; HUANG, C. F.; CHEN, Y. J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. **Water Research**, v. 42, n. 15, p. 4091–4100, 2008.

LIANG, S. H. et al. In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. **Water Research**, v. 45, n. 8, p. 2496–2506, 2011.

LIU, H. et al. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 17, p. 10330–10336, 2014.

LUTHY, R. G. et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 12, p. 3341–3347, 1997.

MCCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica**. Spain: Edigrafos, S.A., 1998.

Ministério de Meio Ambiente. **Águas subterrâneas. Um recurso a ser conhecido e protegido**, 2007. (Nota técnica).

MOLSON, J. W. BIONAPL / 3D : A 3D Model for Groundwater Flow , and Multi-Component NAPL Dissolution with Dissolved-Phase Advective-Dispersive Transport and Biodegradation in Porous and Fractured Porous Media. n. December, 2016.

MONCADA, M. Estudo em Laboratório de Características de Colapso e Transporte de Solutos Associados à Infiltração de Licor Cáustico em um Solo Laterítico. **Dissertação (Programa de pós-graduação em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro**, p. 219 f., 2004.

MOREIRA, F. M. S. et al. **O Ecossistema Solo**. 1. ed. [s.l.] Editora UFLA, 2013.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Equilíbrio de adsorção**. [s.l: s.n.].

NEWELL, C. J. et al. Ground Water Issue. p. 28, 1995.

OLIVEIRA, F. C. **Avaliação da Interação entre o Persulfato de Potássio com Solos Brasileiros para a Utilização da Tecnologia de Remediação por Oxidação Química In Situ**. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

OLIVEIRA, F. C. et al. Persulfate Interaction with Tropical Soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 9, 2016.

PALACIO, J. R. H. **Transferência de Massa em Colunas de Absorção: Uma Abordagem Numérica e Experimental**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

PALMA, J.; ZUQUETTE, L. CONTAMINAÇÃO EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES VALORES DOS COEFICIENTES DE DISPERSIVIDADE BEHAVIOR ASSESSMENT OF CONTAMINATION PLUME CONSIDERING DIFFERENT DISPERSIVITY COEFFICIENT VALUES. p. 21–47, 2005.

PATRICIO, J. S. Caracterização de argilas naturais e ativadas aplicadas na clarificação de óleo de soja. 2013.

PAYNE, F. C.; QUINNAN, J. A.; POTTER, S. T. **Remediation Hydraulics**. [s.l.] CRC Press, 2008.

PINTO, F. A. Sorção e dessorção de fósforo em solos de cerrado. **Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Campus Jataí, 2012.**, p. 46, 2012.

ROWE, R. K.; R., B. **Program POLLUTE-1D Pollutant Migration Analysis Program**. [s.l.] UWO, 1994.

SANTOS, T. DE L. et al. Cleaner fruit production with green manure: The case of Brazilian melons. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, n. 2, p. 260–270, 2018.

SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIM, T. J. **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. 1. ed. Houston: [s.n.].

SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T. J. **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater**

**Remediation.** 1. ed. Houston: [s.n.].

SILVA, T. A. Análise de interação dos oxidantes percarbonato de sódio e peróxido de hidrogênio com solos brasileiros. 2014.

SILVEIRA, L. P. DE M. Oxidação química e eletrocinese na remediação de LNAPL em Latossolo Vermelho. p. 254, 2016.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils.** [s.l: s.n.].

SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials. v. 44, n. 8, p. 3098–3104, 2010.

STUMM, W.; MORGAM, J. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.** 3rd. ed. [s.l.] Wiley-Interscience, 1995.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminates no solo. 2005.

UFPR. Principais classes de solos do brasil. 2019.

VASCONCELOS, A. Transporte De Contaminantes Em Meios Porosos Saturados E Não Saturados. Estudo De Caso: Vazamento De Gasolina Autora. p. 189, 2008.

VIDAL VARGAS, J. Determinação dos Parâmetros de Convecção-Dispersão-Transferência de Massa em Meio Poroso Usando Tomografia Computadorizada. p. 1–238, 2015.

VINHAL-FREITAS, I. C. et al. Adsorção E Dessorção De Metais No Solo E Coeficientes De Isotermas De. **Agropecuária Técnica**, v. 31, n. 2, p. 153–163, 2010.

WATTS, R. J.; TEEL, A. . Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive WasteManagement**, p. 10: 2–9., 2006.

USGS – UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. (2019). Disponível em: <<http://water.usgs.gov/edu/watercycleportuguese.html>>. Acessado em: 02/05/2019.

## ANEXOS

### Anexo I

BIONAPL Model 2017,

Persulfate,

March 2017

0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 0 1 0 0 ;kp,kcn(=2 no flow  
soln),kwt,kint,kintv,kg,kg,kranb,kranb,kbio,mode,keqm;krtype,kgrid,ksat

1 1 1

0.80 ;xlim length of section

0.035 ;ylim in [m] \*\* < XLIM

0.425 ;zlim Aquifer thickness \*\* < XLIM

80 ;nlx # of elements per section

1 ;nly

50 ;nlz

0 00. 0.000 0.00 2820 ;nwtl,datum,gamma,sdecay,rhob

11 1 1 51 +1 ;btc monitor points ix,iy,iz1-iz2

51 1 1 51 -1

0 ;INIT

1 81 1 2 1 51 0.425 +1 ; initial condition head (nodes on x,y, z dir.)

81 81 1 2 1 51 0.390 -1 ; initial condition & bndy cond at left face

1 1 1 1 1 1 2 1 0.000000 -1 ; Fracture

1 1 0 0 0 0 0 ;B.C.'S (FLOW) fixed flow at upper B. 6 faces +internal

1 2 1 51 -1 ;left face boundary-(y and z) by node-fixed head, heads from i.c.

1 2 1 51 -1 ;right face boundary-(y and z) by node-fixed head, heads from i.c.

1 4000 3e-5 3e-5 3e-5 0.61 -1 ;1-NEL,KX,KY,KZ (m/s),por

0 0 0 0 0 0 0.00e-5 0.00e-5 0.00e-5 0.61 -1 ;K by index,kx,ky,kz,por

11 1 2 1 51 +1

51 1 2 1 51 -1 ;fence definition x @ 100th col, y,z //fence

0.00 0.00 1.5e-4 ;SS,srw,gradius

2 3 ;no. of components and EA

Chloride

2165 .03545 3.2 1 0.0 0.0E-5 0.0 4.06e-8 0 0. 0.0 ;rho,mw,aqs,l,b,kc,km,D,rb///

fluorescein

1110. .11256 0.5 1 0.0 0.0E-2 0.0 1.74e-8 0 0. 0.0 ;rho,mw,aqs,l,b,kc,km,D,rb///

1 1 1 2 1 2 -1 ;Source distribution on xyz//

0 0 0 0 ;moles s1,s2,s3...

O2 1 0. 0,0 ;

SO4 2 0. 0,0 0,0 1.0 ;name, type(2=EA+DP), decayEA(/d) (ncomp,comp#),  
(nEA,EA#), X(comp1-EA1,comp2-EA1... comp2-EA2,comp2-EA2...)

S2O8 1 2. 0,0 ;persulfate decay : 2 moles so4 /mole s2o8

0.000 0.002 0.002 3.072 0.5 99999. ; utils (/day),uhs,uho,ros,ym,cinib (max  
threshold conc.) biodegrad terms chloride with O2

0.000 0.002 0.002 4.7 0.5 99999. ; chloride with SO4

0.00 10.00 100. 37.6 0.00 99999. ; chloride with persulfate

0.000 0.002 0.002 3.072 0.5 99999. ; utils (/day),uhs,uho,ros,ym,cinib (max  
threshold conc.) biodegrad terms fluorescein with O2

0.000 0.002 0.002 4.7 0.5 99999. ; fluorescein with SO4

0.00 10.00 100. 37.6 0.00 99999. ; fluorescein with persulfate

0. ;intercomponent inhibition chloride(Ch-fluorescein)

0. ;inhibition fluorescein (T-)

1. 9999. 1. 9999. 1. 9999. ;EA inhibition (EA/xkin):  
(RETO1,kinib1),(RETO2,kinib2),(RETO3,kinib3)

1000. 0.01e-30 1.0 ;retm,bm,Cmax\_microbes

0.000 00.00 0.000 0.000 0.0 0.0 ;BACKGROUND CONC. EA1,EA2,...-M1,M2 (obsolete)

0.000 00.00 0.000 0.000 0.0 0.0 ;INITIAL SOURCE CONC. EA1,EA2,EA3,...-M1,M2,M3  
(obsolete)

0.000001 0.000001 0.000001 0.000001 ;threshold S(only 1 always),(O1,O2...)  
minimum inhibition conc.

1 81 1 2 1 51 1 0.00 0.00 +1 ;initial condition chloride plume EVERYWHERE  
AND AT LEFT FACE = 0

1 81 1 2 1 51 2 0.00 0.00 +1 ;initial condition fluorescein plume EVERYWHERE

AND AT LEFT FACE = 0

```

1 81 1 2 1 51 4 0.001 0.001 +1 ;initial condition [kg/m3]O2 = nc+2
1 81 1 2 1 51 5 0.001 0.001 +1 ;initial condition [kg/m3]SO4 = nc+3
1 81 1 2 1 51 6 0.00 0.00 -1 ;initial condition [kg/m3]S2O8 = nc+4
1 0 0 0 0 0 0 ;B.C.'S (ORGANIC TRANSPORT) - L R, Near Far,
Bottom Top
1 2 1 51 -1 ;nodes at left face
0 0 0 0 0 0 ;B.C.'S (HA carrier TRANSPORT) -
1 0 0 0 0 0 ;B.C.'S (EA TRANSPORT) - L R, N F, B T
1 2 1 51 -1 ;nodes at left face for EA
0. 1. 0. 1. 0. ;ka,n,xmtc,feqm,qha(kgHA/kgSol)
0 0.00-7 0.0 0.0 ;I VEL,VX,VY,VZ (m/s) v=q/n(=K*i/por)//0=solved for flow
1 80 1 1 1 50 0.01 0.0005 0.00005 -1 ;AL,ATH,ATV,by element///
0.01 0.001 2 20 ;CCP,CCW,MAXIT1,MAXIT2
1.0 1.00 ;OVER-RELAX HEADS,temp
0 0 0 0 0 ;KNOX(1)(2)TRANSV. SECTION (nr of cell in x direction, max 5 of
them)
1 0 0 0 0 ;KNOY(1),(2)LONG. SECTION
0 0 0 0 0 ;knoz///
7 14 21 28 35 ;five 3d print times (days)
0.000 0.25 0.01 1 9999 9999 +1 ;t0,t1,dt,kplot(afterXtimesteps),kmom,kflow
5. 5. 5. 5. 5. ;new % ccc
0.000 1.0 1.0 0.0 0 ;hinc,rinc,vinc,eqmfact,kha(transport of hum.acid) !!vinc=0
to turn v off
1.0 1.0 1.0 1.0 ;massfact (multiplier for source saturation)
1.0 1.0 1.0 1.0 ;sfact (1 for each organic + 1 for HA) multiplier for source conc
16 1 30 37 2 +0.001e-6 0.01 +1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more
(ifnumk>0) read kc,tq next lines
1 0.50 ;kc,tq chloride
6 14. ; persulfate

```



```

16 1 30 37 2 +0.00e-6 0.01 -1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq,radius,more
(ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.50 ;kc,tq chloride

6 14. ;persulfate

0.25 2 0.25 1 9999 9999 -1 ;t0,t1,dt,kplot(afterXtimesteps),kmom,kflow

5. 5. 5. 5. 5. 5. ;new % ccc

0.000 1.0 1.0 0.0 0 ;hinc,rinc,vinc,eqmfact,kha(transport of hum.acid) !!vinc=0
to turn v off

1.0 1.0 1.0 1.0 ;massfact (multiplier for source saturation)

1.0 1.0 1.0 1.0 ;sfact (1 for each organic + 1 for HA) multiplier for source conc

16 1 30 37 2 +0.001e-6 0.01 +1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more
(ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.50 ;kc,tq chloride

6 14. ; persulfate

16 1 30 37 2 +0.00e-6 0.01 -1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq,radius,more
(ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.50 ;kc,tq chloride

6 14. ;persulfate

```

## Anexo II

BIONAPL Model 2020,

Juliana - Brasil

July 2020

```

0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 0 1 0 0 ;kp,kcn(=2 no flow
soln),kwt,kint,kintv,kgo,kg,kranb,krans,kbio,mode,keqm;krtype,kgrid,krsat

1 1 1

0.80 ;xlim length of section

0.04 ;ylim in [m] ** < XLIM

0.425 ;zlim Aquifer thickness ** < XLIM

80 ;nlx # of elements per section

```

```

1          ;nly
50         ;nlz
0 00. 1.000 0.00 1080      ;nwtl,datum,gamma,sdecay,rhob
11 1 1 51 +1              ;btc monitor points ix,iy,iz1-iz2
51 1 1 51 -1
0          ;INIT
1 81 1 2 1 51 0.425 +1 ; initial condition head (nodes on x,y, z dir.)
81 81 1 2 1 51 0.40 -1 ; initial condition & bndy cond at right face
1 1 1 1 1 1 2 1 0.000000 -1 ; Fracture
1 1 0 0 0 0 0          ;B.C.'S (FLOW) fixed flow at upper B. 6 faces +internal
1 2 1 51 -1            ;left face boundary-(y and z) by node-fixed head, heads from i.c.
1 2 1 51 -1            ;right face boundary-(y and z) by node-fixed head, heads from i.c.
1 4000 4e-5 4e-5 4e-5 0.61 -1          ;1-NEL,KX,KY,KZ (m/s),por
0 0 0 0 0 0 0.00e-5 0.00e-5 0.00e-5 0.61 -1 ;K by index,kx,ky,kz,por
11 1 2 1 51 +1
51 1 2 1 51 -1          ;fence definition x @ 100th col, y,z //fence
0.00 0.00 1.5e-4        ;SS,srw,gradius
2 3                    ;no. of components and EA ... toluene + Heptane (2) ... O2,SO4,S2O8 EAs (3)
Toluene
870. .0921 0.526 2.0 0.0 1.63e-3 0.000 6.2e-10 0 0. 0.0 ;rho,mw,aqs,l,b,kc,km,D,rb///
Heptane
683. 0.1002 0.0034 0.1 0.0 0.0E-2 0.000 1.0e-10 0 0. 0.0 ;rho,mw,aqs,l,b,kc,km,D,rb///
solubility 3% ??? check
25 50 1 2 25 47 -1      ;Nodal source distribution on xyz//
.02 0.786 0 0           ;moles s1,s2,s3... check Sn=50 % ???!! mobile ?
O2      1 0. 0,0        ;
SO4      2 0. 2,1,2 1,3 1.,1. ;name, type(2=EA+DP), decayEA(/d) (ncomp,comp#),
(nEA,EA#), X(S1-EA3,S2-EA3,S3-EA3)
S2O8     1 0.5 0,0       ;persulfate decay : +hardwire production:2 moles so4 /mole s2o8
so rate = 0.5 /day so half-life = 1.4 days ...ok ?

```

0.00 0.002 1e-25 3.072 0.5 99999. ; utils (/day),uhs,uho,ros,ym,cinib (max threshold conc.) biodegrad terms toluene with O2  
 0.00 0.002 1e-25 4.7 0.5 99999. ; toluene with SO4  
 0.00 1e-5 1e-25 37.6 0.00 99999. ; toluene with persulfate  
 0.00 0.002 1e-25 3.072 0.5 99999. ; utils (/day),uhs,uho,ros,ym,cinib (max threshold conc.) biodegrad terms heptane with O2  
 0.00 0.002 1e-25 4.7 0.5 99999. ; heptane with SO4  
 0.00 10.00 1e-25 37.6 0.00 99999. ; heptane with persulfate  
 0. ;intercomponent inhibition (toluene-heptane)  
 0. ;inhibition (T-)  
 1.25 9999. 1.25 9999. 1.25 9999. ;EA inhibition (EA/xkin):  
 (RETO1,kinib1),(RETO2,kinib2),(RETO3,kinib3)  
 1000. 0.01e-30 1.0 ;retm,bm,Cmax\_microbes  
 0.000 00.00 0.000 0.003 0.003 1.0 ;BACKGROUND CONC. EA1,EA2,...-M1,M2 (obsolete)  
 0.000 00.00 0.000 0.003 0.003 1.0 ;INITIAL SOURCE CONC. EA1,EA2,EA3,...-M1,M2,M3 (obsolete)  
 0.000001 0.000001 0.000001 0.000001 ;threshold S(only 1 always),(O1,O2...) minimum inhibition conc.  
 1 81 1 2 1 51 1 0.00 0.00 +1 ;initial condition toluene plume EVERYWHERE AND AT LEFT FACE = 0  
 1 81 1 2 1 51 2 0.00 0.00 +1 ;initial condition heptane plume EVERYWHERE AND AT LEFT FACE = 0  
 1 81 1 2 1 51 4 0.001 0.001 +1 ;initial condition [kg/m3]O2 = nc+2  
 1 81 1 2 1 51 5 0.001 0.001 +1 ;initial condition [kg/m3]SO4 = nc+3  
 1 81 1 2 1 51 6 0.00 0.00 -1 ;initial condition [kg/m3]S2O8 = nc+4  
 1 0 0 0 0 0 0 ;B.C.'S (ORGANIC TRANSPORT) - L R, Near Far, Bottom Top  
 1 2 1 51 -1 ;nodes at left face  
 0 0 0 0 0 0 0 ;B.C.'S (HA carrier TRANSPORT) -  
 1 0 0 0 0 0 0 ;B.C.'S (EA TRANSPORT) - L R, N F, B T  
 1 2 1 51 -1 ;nodes at left face for EA  
 0. 1. 0. 1. 0. ;ka,n,xmtc,feqm,qha(kgHA/kgsol)

```

0  0.00-7  0.0  0.0  ;IVEL,VX,VY,VZ (m/s) v=q/n(=K*i/por)//0=solved for flow
1 80 1 1 1 50 0.02 0.0002 0.00002 -1 ;AL,ATH,ATV,by element///
0.01 0.001 2 20 ;CCP,CCW,MAXIT1,MAXIT2
1.0 1.00 ;OVER-RELAX HEADS,temp
0 0 0 0 0 ;KNOX(1)(2)TRANSV. SECTION (nr of cell in x direction, max 5 of
them)
1 0 0 0 0 ;KNOY(1),(2)LONG. SECTION
0 0 0 0 0 ;knoz///
7 14 21 28 35 ;five 3d print times (days)
0.000 0.25 0.01 5 9999 9999 +1 ;t0,t1,dt,kplot(afterXtimesteps),kmom,kflow
5. 5. 5. 5. 5. 5. ;new % ccc
0.000 1.0 1.0 0.0 0 ;hinc,rinc,vinc,eqmfact,kha(transport of hum.acid) !!vinc=0
to turn v off
1.0 1.0 1.0 1.0 ;massfact (multiplier for source saturation)
1.0 1.0 1.0 1.0 ;sfact (1 for each organic + 1 for HA) multiplier for source conc
25 1 33 37 2 +0.000e-6 0.01 +1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more
(ifnumk>0) read kc,tq next lines
1 0.00 ;kc,tq toluene
6 0.00 ; persulfate (kc+1 = #6 for s2o8)
25 2 33 37 2 +0.000e-6 0.01 -1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more
(ifnumk>0) read kc,tq next lines
1 0.00 ;kc,tq toluene
6 0.00 ; persulfate

0.25 2.0 0.25 1 9999 9999 +1 ;t0,t1,dt,kplot(afterXtimesteps),kmom,kflow
5. 5. 5. 5. 5. 5. ;new % ccc
0.000 1.0 1.0 0.0 0 ;hinc,rinc,vinc,eqmfact,kha(transport of hum.acid) !!vinc=0
to turn v off
1.0 1.0 1.0 1.0 ;massfact (multiplier for source saturation)
1.0 1.0 1.0 1.0 ;sfact (1 for each organic + 1 for HA) multiplier for source conc
25 1 33 37 2 +0.000e-6 0.01 +1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more

```

(ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.00 ;kc,tq toluene

6 0.00 ; persulfate

25 2 33 37 2 +0.000e-6 0.01 -1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more  
(ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.00 ;kc,tq toluene

6 0.00 ; persulfate

2.0 6.0 0.25 1 9999 9999 +1 ;t0,t1,dt,kplot(afterXtimesteps),kmom,kflow

5. 5. 5. 5. 5. 5. ;new % ccc

0.000 1.0 1.0 0.0 0 ;hinc,rinc,vinc,eqmfact,kha(transport of hum.acid) !!vinc=0  
to turn v off

1.0 1.0 1.0 1.0 ;massfact (multiplier for source saturation)

1.0 1.0 1.0 1.0 ;sfact (1 for each organic + 1 for HA) multiplier for source conc

25 1 33 37 2 +0.0005e-6 0.01 +1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2  
rate),radius,more (ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.00 ;kc,tq toluene

6 9.7 ; persulfate ???

25 2 33 37 2 +0.0005e-6 0.01 -1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2  
rate),radius,more (ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.00 ;kc,tq toluene

6 9.7 ; persulfate ???

6.0 9.0 0.25 1 9999 9999 -1 ;t0,t1,dt,kplot(afterXtimesteps),kmom,kflow

5. 5. 5. 5. 5. 5. ;new % ccc

0.000 1.0 1.0 0.0 0 ;hinc,rinc,vinc,eqmfact,kha(transport of hum.acid) !!vinc=0  
to turn v off

1.0 1.0 1.0 1.0 ;massfact (multiplier for source saturation)

1.0 1.0 1.0 1.0 ;sfact (1 for each organic + 1 for HA) multiplier for source conc

25 1 33 37 2 +0.000e-6 0.01 +1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more  
(ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.00 ;kc,tq toluene

6 0.00 ; persulfate ???

25 2 33 37 2 +0.000e-6 0.01 -1 ;well: PW10 i,j,k1,k2,numkw,pqq (1/2 rate),radius,more  
(ifnumk>0) read kc,tq next lines

1 0.00 ;kc,tq toluene

6 0.00 ; persulfate ???